(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開2003-268275 (P2003-268275A)

(43)公開日 平成15年9月25日(2003.9.25)

(51) Int.Cl.		織別記号	P I	テーマコード( <b>参考</b> )
C09D	11/00		C09D 11/00	2C056
B41J	2/01		B41M 5/00	E 2H086
B41M	5/00		B41J 3/04	101Y 4J039
		, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 14 頁)

(21) 出魔番号

特顧2002-76941(P2002-76941)

(22)出題日

平成14年3月19日(2002.3.19)

(71)出額人 000002369

セイコーエブソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 被辺 和昭

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74)代理人 100099195

弁理士 宮越 典明

Fターム(参考) 20056 EA04 FA03 FA04 FA07 F002

2H086 BA53 BA55 BA59 BA60 BA62 4J039 BC09 BC13 BE01 BE22 CA06 EA15 EA16 EA33 EA42 EA43

MID EMIG EMOD E

**GA24** 

(54) 【発明の名称】 インクジェット配録用インクセットおよびインクジェット記録方法、並びに記録物

# (57)【要約】

【課題】 印刷した際に、汚れが殆ど認識されない優れた画像品質を得ることができ、画像の定着性に優れ、光沢ムラが生じにくいインクジェット記録用インクセットおよびインクジェット記録方法、並びにそれによって得られた記録物を提供する。

【解決手段】 「顔料と樹脂分散剤と水とを含有する顔料濃インク」の一種以上と、「顔料と樹脂分散剤と水とを含有するとともに、該顔料の濃度が前記顔料濃インクにおける顔料濃度の1/2以下である顔料淡インク」の一種以上とを具備し、顔料濃インクにおける樹脂分散剤の酸価が、顔料淡インクにおける樹脂分散剤の酸価よりも小さくなるように構成されたインクジェット記録用インクセット、及びそれを用いたインクジェット記録方法、並びにそれによって得られた記録物。

EXPRESS MAIL LABEL NO.: EV 815 583 375 US

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 「餌料と樹脂分散剤と水とを含有する餌料濃インク」の一種以上と、「顔料と樹脂分散剤と水とを含有するとともに、該顔料の濃度が前記顔料濃インクにおける顔料濃度の1/2以下である顔料液インク」の一種以上とを具備し、前配顔料濃インクにおける樹脂分散剤の酸価が、前配顔料淡インクにおける樹脂分散剤の酸価よりも小さくなるように構成されたインクジェット配録用インクセット。

【請求項2】 前配顔料濃インクにおける樹脂分散剤の 酸価が50~120であって、かつ前配顔料液インクに おける樹脂分散剤の酸価が150以上であることを特徴 とする請求項1に配載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項3】 前配顔料濃インクが、シアンインク又はマゼンタインクであることを特徴とする請求項1又は2 に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項4】 前記シアンインクに含まれる顔料が、 C. I. ピグメントブルー15:3であることを特徴と する請求項3に記載のインクジェット記録用インクセッ 20 ト。

【請求項5】 前記シアンインクの顔料濃度が3重量% 以上であることを特徴とする請求項3又は4に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項6】 前記マゼンタインクに含まれる顔料が、 C. I. ピグメントレッド122であることを特徴とす る請求項3に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項7】 前記マゼンタインクの顔料濃度が5重量%以上であることを特徴とする請求項3又は6に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項8】 前記顔料濃インク及び前記顔料談インクが、更に界面活性剤及び浸透促進剤を含むことを特徴とする請求項1~7のいずれかに一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項9】 前記界面活性剤が、アセチレングリコール及び/又はポリオルガノシロキサンであることを特徴とする請求項8に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項10】 前記浸透促進剤が、グリコールエーテ 40 ル及び/又は1,2-アルカンジオールであることを特徴とする請求項8に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項11】 請求項1~10に記載のインクジェット記録用インクセットを用いてインクジェット記録するインクジェット記録方法。

【請求項12】 請求項11に配載のインクジェット記録方法により得られた記録物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

2

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録用インクセット及びそれを用いるインクジェット記録方法、並びにそれにより得られた記録物に関するものであり、詳細には印刷した際に、汚れが殆ど認識されない優れた画像品質を得ることのできるインクジェット記録用インクセット及びそれを用いるインクジェット記録方法並びにそれにより得られた記録物に関する。

### [0002]

【従来の技術】インクジェット記録は、微細なノズルからインクを小商として吐出し、文字や図形を被記録体表面に記録する方法である。インクジェット記録方法としては電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換し、ノズルヘッド部分に貯えたインクを断続的に吐出して被記録体表面に文字や記号を記録する方法、ノズルヘッド部分に貯えたインクを吐出部分に極近い一部を急速に加熱でして泡を発生させ、その泡による体積膨張で断続的に吐出して、被記録体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

【0003】インクジェット記録におけるインクの供給 形態としては、複数の異なる色を有するインクを組み合 わせてなるインクセットを使用する方法が知られてい る。このようなインクセットによれば、インクセットか ら吐出される各インクの種類と吐出量とが、画像情報に 基づいた信号に応じて随時選択されることにより、写真 画像などのカラー画像を高画質で容易に得ることができ るという利点がある。インクセットとしては、同一色相 において、着色剤濃度が異なる複数のインクを具備する もの(濃淡インクセットともいう)が知られており、所 定の印字濃度に印刷すべき領域に対して、着色剤濃度が 高く設定されたインク (濃インクともいう) のインクD u ty (単位面積あたりのインクの打ち込み量) よりも 着色剤濃度が低く設定されたインク(淡インクともい う)のインクDutyを積極的に高くすることにより、 得られる画像の粒状感を低減できる。

【0004】しかしながら、特に、インクDutyを高くする必要のある画像(特に、写真画像)を印刷すると、紙(特に、普通紙)がインクの水分を吸収して伸びることにより、凹凸形状となったり、湾曲しやすく、変形した紙とプリンタのヘッドとが接触して、所望の印刷が実施できなくなる虞れが生じる。そのため、通常、プリンタには、紙を挟み込むことによって所定位置に維持して紙とヘッドとの接触を防止できるローラーが配設されている。

【0005】このようなプリンタに供されるインクセットが具備するインクとしては、一般には各種の水溶性染料を水性媒体に溶解させたものが汎用されているが、最近では、顔料を分散剤によって水性媒体に分散させたインクも提供されている。これは、顔料を用いたインク(以下、顔料インクともいう)が、水溶性染料を用いた・インクに比べて耐候性(耐水性や耐光性など)に優れる

3

という特徴を有することにある。ここで、顔料は一般的 に水には不容であるため、通常、顔料を水系インク組成 物の着色剤として利用する場合には、顔料を分散剤と共 に混合して、水に安定分散させた後にインク組成物とし て調製される。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、そのよ うに調製した顔料インクを用いても、特に、普通紙を用 いる場合、または、写真画像等のインクDutyの多い 画像を形成させる場合に、インクが紙に浸透し難い。よ ってこのような場合においては、前記したローラーに、 紙に浸透しなかったインクが付着しやすく、インクが付 着したローラーが画像を汚しやすい(以下、この現象を "インク転写"ともいう)という問題がある。画像の粒 状感を低減するために前記した濃淡インクセットを使用 して印刷する場合、淡インクのインクDutyが高く設 定されるなどして、紙に打ち込まれるインク量は多くな る傾向となるので、記録紙に対してインクが浸透し難 く、浸透しなかったインクによってインク転写が生じ て、画像の汚れが視認されやすくなる。特に、発色性が 20 高い画像を得るべく濃淡インクの顔料濃度が高く設定さ れたインクセットを使用する場合は、画像の汚れが目立 ちやすい。さらに、昨今求められている印刷の高速化 は、インクが紙に浸透する前にローラーに付着しやすく なるので、インク転写を増長する一因となってしまうと いう問題もある。

【0007】また、顔料インクを使用すると、前記したように耐候性には優れるものの、紙に対する画像の定着性が不十分であったり、インクDutyが異なる領域間の光沢性の違いに起因するムラ(光沢ムラともいう)が 30 顕在化しやすいという問題があった。

【0008】本発明は、上記問題を解決するものであり、印刷した際に、汚れが殆ど認識されない優れた画像品質を得ることができ、画像の定着性に優れ、光沢ムラが生じにくいインクジェット記録用インクセット及びインクジェット記録方法、並びに、汚れが殆ど認識されない優れた画像品質を有し、画像の定着性に優れ、光沢ムラが生じにくい記録物を提供することを目的とするものである。

### [0009]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討した結果、特定の顔料インクを組み合わせてインクセットとすることによって、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明に至った。即ち、本発明は、以下の通りである。

(1)「顔料と樹脂分散剤と水とを含有する顔料濃インク」の一種以上と、「顔料と樹脂分散剤と水とを含有するとともに、該顔料の濃度が前記顔料濃インクにおける顔料濃度の1/2以下である顔料淡インク」の一種以上とを具備し、前記顔料濃インクにおける樹脂分散剤の酸 50

価が、前記顔料淡インクにおける樹脂分散剤の酸価より も小さくなるように構成されたインクジェット記録用イ ンクセット。

(2) 前記顔料濃インクにおける樹脂分散剤の酸価が 50~120であって、かつ前記顔料淡インクにおける 樹脂分散剤の酸価が150以上であることを特徴とする 上記(1)に記載のインクジェット記録用インクセット

【0010】(3) 前記顔料濃インクが、シアンイン ク又はマゼンタインクであることを特徴とする上記

- (1) 又は(2) に記載のインクジェット記録用インクセット。
- (4) 前記シアンインクに含まれる顔料が、C. 1. ピグメントブルー15:3であることを特徴とする上記 (3)に記載のインクジェット記録用インクセット。
- (5) 前記シアンインクの顔料濃度が3重量%以上であることを特徴とする上記(3)又は(4)に記載のインクジェット記録用インクセット。

【0011】(6) 前記マゼンタインクに含まれる顔 料が、C. I. ピグメントレッド122であることを特徴とする上記(3)に記載のインクジェット記録用インクセット。

(7) 前記マゼンタインクの顔料濃度が5重量%以上であることを特徴とする上記(3)又は(6)に記載のインクジェット記録用インクセット。

【0012】(8) 前記顔料濃インク及び前記顔料淡インクが、更に界面活性剤及び浸透促進剤を含むことを特徴とする上記(1)~(7)のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

- (9) 前記界面活性剤が、アセチレングリコール及び /又はポリオルガノシロキサンであることを特徴とする 上記(8)に記載のインクジェット記録用インクセッ
  - (10) 前記浸透促進剤が、グリコールエーテル及び/ 又は1, 2ーアルカンジオールであることを特徴とする 上記(8) に記載のインクジェット記録用インクセット。

【0013】(11)上記(1)~(10)のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセットを用いてインクジェット記録するインクジェット記録方法。

(12)上記(11)に記載のインクジェット記録方法 により得られた記録物。

#### [0014]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。 本発明のインクジェット記録用インクセット(単に、

"インクセット"ともいう)は、「顔料と樹脂分散剤と 水とを含有する顔料濃インク」の一種以上と、「顔料と 樹脂分散剤と水とを含有するとともに、該顔料の濃度が 前配顔料濃インクにおける顔料濃度の1/2以下である 顔料淡インク」の一種以上とを具備してなり、顔料濃イ 5

ンクにおける樹脂分散剤の酸価が顔料液インクにおける 樹脂分散剤の酸価よりも小さくなるように構成されている。顔料濃インクの酸価は、好ましくは50~120で あり、より好ましくは50~90である。また顔料液インクの酸価は、好ましくは150以上であり、より好ま しくは170~250である。上配の好適な範囲とする ことにより、より確実に画像の汚れが視認されにくくな る。本発明において顔料濃インクと顔料淡インクは、顔 料の濃度が異なり、樹脂分散剤の酸価が異なる以外は、 顔料及びその他の成分等は同じものを使用できる。

【0015】本発明の顔料濃インク及び顔料液インクで 使用され得る顔料は、分散剤によりインク中に分散させ ることができるものである限りいずれの顔料も選択可能 である。したがって、このような顔料としては、配録媒 体上に記録した場合にいずれの色を発色するのものであ ってもよく、また、無機顔料、または有機顔料のいずれ であってもよい。またこれらの混合物であってもよい。 【0016】無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化 鉄に加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法な どの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを 20 使用することができる。有機顔料としては、アソ顔料 (アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレー トアソ顔料などを含む)、多環式顔料(例えば、フタロ シアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラ キノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チ オインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン 顔料など)、染料キレート(例えば、塩基性染料型キレ ート、酸性染料型キレートなど)、ニトロ顔料、ニトロ ソ顔料、アニリンブラックなどを使用することができ る。

イエローインクの顔料としては、C. I. ピグメントイ **エロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、1** 2, 13, 14, 14C, 16, 17, 24, 34, 3 5, 37, 42, 53, 55, 65, 73, 74, 7 5, 81, 83, 93, 95, 97, 98, 100, 1 01, 104, 108, 109, 110, 114, 11 7, 120, 128, 129, 138, 150, 15 1、153、154、180等が挙げられる。 【0018】また、マゼンタインクの顔料としては、 C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 1 6, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 3 1, 32, 37, 38, 39, 40, 48 (Ca), 4 8 (Mn) 、48:2、48:3、48:4、49、 49:1, 50, 51, 52, 52:2, 53:1, 5 3, 55, 57 (Ca), 57:1, 60, 60:1, 63:1,63:2,64,64:1,81,83,8 7、88、89、90、101 (べんがら)、104、 105、106、108 (カドミウムレッド)、11

【0017】本発明において使用可能な顔料としては、

6

2、114、122(キナクリドンマゼンタ)、123、146、149、163、166、168、170、172、177、178、179、184、185、190、193、202、209、219等が挙げられ、C. J. ピグメントレッド122が好ましい。【0019】また、シアンインクの顔料としては、C. J. ピグメントブルー 1、2、3、15、15:1、15:2、15:3、15:3、15:34、16、17:1、22、25、56、60、C. J. パットブルー 4、60、63等が挙げられ、C. J. ピグメントブルー15:3が好ましい。

【0020】その他のカラーインクの顔料としては、 C. I. ピグメントオレンジ5、13、16、17、3 6、43、51、C. I. ピグメントグリーン1、 4、7、8、10、17、18、36、C. I. ピグ メントバイオレット1 (ローダミンレーキ)、3、5: 1、16、19 (キナクリドンレッド)、23、38等 も挙げられる。その他顔料表面を樹脂等で処理したグラフトカーボン等の加工顔料等も使用できる。

【0021】黒色系のものとしては、例えばカーボンブ ラックが挙げられる。かかるカーボンブラックの具体例 としては、三菱化学製のNo. 2300、No. 900、MCF88、No. 3 3, No. 40, No. 45, No. 52, MA7, MA8, MA100, No2200B 等が、コロンビア社製のRaven5750、Raven5250、Raven5 000、Raven3500、Raven1255、Raven700 等が、キャポッ ト社製のRegal 400R、Regal330R、Regal660R、Mogul L, Monarch700, Monarch800, Monarch 880, Monarch 90 0, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monar ch 1400 等が、デグッサ社製のColor Black FWI、Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Col or Black FW200, ColorBlack S150, Color Black S16 0, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printe x V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5、Special Black4A、Special Black4 等が挙げられ る。

【0022】上記の顔料は、単独種で使用してもよく、 また上記した各群内もしくは各群間より複数種選択して これらを組み合わせて使用してもよい。

【0023】本発明において使用される顔料の粒径は、 $0.2\mu$  m以下が好ましく、さらに好ましくは0.05 ~ $0.15\mu$  mである。

【0024】顔料濃インクにおける顔料の含有量は、インクの全量に対して、2~10 重量%が好ましく、より好ましくは2~6重量%である。また、顔料液インクにおける顔料の含有量は、インクの全量に対して、0.1~2 重量%が好ましく、より好ましくは0.2~1.0重量%である。

【0025】また、顔料濃インクがシアンインクの場合、濃シアンインクの顔料濃度を3重量%以上とし、顔 が 料濃インクがマゼンタインクの場合、濃マゼンタインク の顔料濃度を5重量%以上とするのが好ましく、汚れが 殆ど認識されないだけでなく、発色性にも優れた記録物 を得ることができる。

【0026】本発明において、顔料濃インク及び淡インクに含有される顔料は、樹脂分散剤によってインク中に分散させられており、樹脂分散剤としては、好ましくは天然高分子が挙げられる。その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、アルブミンなどのタンパク質類、アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類、サボニンなどのグルコシド類、アルギン酸及びアルギン砂プロピレングリコールエステルアルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。

【0027】さらに、樹脂分散剤の好ましい例としては - 合成高分子も挙げられ、ポリビニルアルコール類、ポリ ビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸ーア クリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウムーアクリ ロニトリル共重合体、酢酸ピニルーアクリル酸エステル 20 共重合体、アクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体な どのアクリル系樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、 スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーメタクリ ル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン- α-メチルスチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーαー メチルスチレンーアクリル酸ーアクリル酸エステル共重 合体などのスチレンーアクリル樹脂、スチレンーマレイ ン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ビ ニルナフタレンーアクリル酸共重合体、ビニルナフタレ ンーマレイン酸共重合体、及び酢酸ビニルーエチレン共 30 重合体、酢酸ビニルー脂肪酸ビニルエチレン共重合体、 酢酸ビニルーマレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル ークロトン酸共重合体、酢酸ビニルーアクリル酸共重合 体などの酢酸ビニル系共重合体及びそれらの塩が挙げら れる。

【0028】これらの中で、特に疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、及び疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましく、共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。上記の塩といれては、ジエチルアミン、アンモニア、エチルアミン、トリエチルアミン、ブロピルアミン、イソブロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、モルホリンなどの塩が挙げられる。塩を形成するためのこれら化合物は、塩を形成する前の有機物からなる分散剤の中和当量以上であればよいが、印字後の定着性の点から中和当量の約1.3倍位の添加量が好ましい。これらの共重合体は、重量平均分子量が1000~50000であるのが好ましく、より好

8

ましくは3000~10000である。

【0029】これらの樹脂分散剤を用いる場合には、そ の添加量は、顔料に対して10~100重量%程度が好 ましく、より好ましくは20~50重量%の範囲であ る。本発明において、特に好ましい樹脂分散剤は、スチ レンー(メタ)アクリル酸共重合体の塩である。係るス チレンー (メタ) アクリル酸共重合体の塩は、基本的に はその構造中に少なくともスチレン骨格と (メタ) アク リル酸の塩の骨格を含んでなるものを示し、構造中に (メタ) アクリル酸エステル骨格等の他の不飽和基を有 するモノマー由来の骨格を有していても構わない。係る スチレンー (メタ) アクリル酸共重合体の塩は、ランダ ム共重合体、プロック共重合体の何れであってもよく、 ラジカル共重合、グループトランスファー重合等の公知 の重合法によって製造される。係るスチレンー (メタ) アクリル酸共重合体の塩の酸価は50~300の範囲が 好ましく、より好ましくは70~150の範囲である。 また、分子量は重量平均分子量で1000~50000 の範囲が好ましく、より好ましくは1000~1500 0の範囲であり、さらに好ましくは3000~1000 0の範囲である。

【0030】前記樹脂分散剤としては、市販のものを使用することができ、その具体例としては、ジョンソンポリマー株式会社製、ジョンクリル68(分子量10000、酸価195)、ジョンクリル682(分子量1600、酸価235)、ジョンクリル550(分子量7500、酸価200)、ジョンクリル555(分子量5000、酸価200)、ジョンクリル586(分子量3100、酸価105)、ジョンクリル683(分子量3100、酸価105)、ジョンクリル683(分子量7300、酸価150)、B-36(分子量6800、酸価250)等が挙げられる。

【0031】これらの樹脂分散剤の酸価は、カルボン酸基を有するモノマー(アクリル酸など)と、カルボン酸基を有しないモノマー(アクリル酸エステル、スチレンなど)の使用比率を変更することにより、調整することが可能である。ここで、樹脂分散剤の酸価とは、樹脂の1g中に含まれる遊離脂肪酸を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数をいう。

【0032】本発明において顔料濃インク及び顔料淡インクは、上記した顔料、樹脂分散剤及び水の他に、所望の他の添加剤を含有することができる。他の添加剤としては、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤などの各種界面活性剤、浸透促進剤としての水溶性有機溶媒、保湿剤等が挙げられる。以下詳細に説明する。尚、本発明において顔料濃インク及び顔料淡インクに含有される水としては、限定されるものではなく、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水などの純水、もしくは超純水が好ましく使用することができる。また、紫外線照射、過酸化水素の添加により殺菌した水を用いるこ

9

とで、長期保存に際しカビ、バクテリアなどの発生を防止できるので好ましい。

【0033】本発明の好ましい態様によれば、顔料濃イ ンク及び顔料淡インク(以下、まとめて、顔料インクと もいう)は、ノニオン系界面活性剤をさらに含んでな る。このようなノニオン系界面活性剤としては、例え ば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシ エチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビ タン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェ ニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポ 10 リオキシエチレンアルキルアミド、および、後述するア セチレングリコール系界面活性剤等が挙げられる。これ らは二種以上を混合して使用してもよい。本発明の好ま しい態様によれば、顔料インクは、ノニオン系界面活性 剤としてアセチレングリコール系界面活性剤をさらに含 んでなることが好ましい。本発明において、アセチレン グリコール系界面活性剤の好ましい具体例としては、下 記の式(a)で表される化合物が挙げられる。

[0034]

【化1】

[上記式中、0≦m+n≦50、R<sup>1\*</sup>、R<sup>2\*</sup>、R<sup>3\*</sup>、およびR<sup>4\*</sup>は独立してアルキル基(好ましくは炭素数1~6のアルキル基)を表す]

【0035】上記の式(a)で表される化合物の中で特に好ましくは2,4,7,9ーテトラメチルー5ーデシンー4,7ージオール、3,6ージメチルー4ーオクチンー3,6ージオール、3,5ージメチルー1ーへキシンー3オールなどが挙げられる。上記の式(a)で表されるアセチレングリコール系界面活性剤として市販品を40利用することも可能であり、その具体例としてはサーフィノール82、104、440、465、485、またはTG(いずれもAir Products and Chemicals.Inc.より入手可能)、オルフィンSTG、オルフィンE1010(商品名)(以上、日信化学社製)が挙げられる。こ

10

れらのアセチレングリコール系界面活性剤は、2種以上 を混合しで使用してもよい。

【0036】また、本発明においてノニオン系界面活性 剤として、ポリオルガノシロキサンを含有するのも好ま しい。ポリオルガノシロキサンとしては、以下の式

(1) で示される化合物を好適に例示できる。

[0037]

[化2]

(上記式中、 $R^1 \sim R^7$ は、独立して、 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、jおよびkは、独立して1以上の整数を表し、EOはエチレンオキシ基を表し、POはプロピレンオキシ基を表し、mおよびnは0以上の整数を表すが、但しm+nは1以上の整数を表し、EOおよびPOは、

20 [ ]内においてその順序は問わず、ランダムであって もブロックであってもよい。)

【0038】式(I)において、 $R^{1}\sim R^{7}$ は、独立して、 $C_{1}\sim 6$ アルキル基、好ましくはメチル基を表す。 j およびkは、独立して、1以上の整数を表すが、kり好ましくは1またはk2である。また、k2である。また、k3にからいたの整数を表すが、k4に、k4に、k5に、k6に、k6に、k7に、k7に、k7に、k8に、k9に、k

【0039】式(I)の化合物として、j=k=1を満足するものが好ましい。また、式(I)の化合物として、R<sup>1</sup>~R<sup>7</sup>が全てメチル基を表し、jが1を表し、kが1を表し、lが1を表し、mが1以上の整数を表し、nが0を表すものがより好ましい。

【0040】式(1)の化合物の添加量は適宜決定されてよいが、顔料インクに対して0.03~3重量%が好ましく、より好ましくは0.1~2重量%程度であり、さらに好ましくは0.3~1重量%程度である。

【0041】式(I)の化合物は市販されており、それを利用することが可能である。例えば、ビックケミー・ジャパン株式会社より、シリコン系界面活性剤BYK-347が利用可能である。

【0042】また、ポリオルガノシロキサンとしては、 以下の式(II)で示される化合物も好適に例示できる。

[0043]

[化3]

(上記式中、 $R^{11} \sim R^{19}$ は、独立して、 $C_1 \sim 6$ アルキル 基を表し、j'およびk'は、独立して1以上の整数を 表し、EOはエチレンオキシ基を表し、POはプロピレ ンオキシ基を表し、m'およびn'は0以上の整数を表 10 すが、但しm'+n'は1以上の整数を表し、EOおよ びPOは、[ ]内においてその順序は問わず、ランダ ムであってもプロックであってもよい。)

【0044】式 (II) において、R<sup>11</sup>~R<sup>18</sup>は、独立 して、C1~6アルキル基、好ましくはメチル基を表す。 j'およびk'は、独立して、1以上の整数を表すが、 より好ましくは1~2である。また、m' およびn' は 0以上の整数を表すが、但しm'+n'は1以上の整数 を表す。好ましくはm'+n'は2~4である。

【0045】本発明の好ましい態様によれば、式(I I) の化合物として、j'=k'+1を満足するものが 好ましい。また別の本発明の好ましい態様によれば、式 (II) の化合物として、 $R^{11} \sim R^{13}$ が全てメチル基を 表し、j'が2を表し、k'が1を表し、l'が1を表 し、m'が1以上の整数を表し、n'が0を表すものが 好ましい。

【0046】式(II)の化合物の添加量は適宜決定さ れてよいが、顔料インクに対して、0.03~3重量% が好ましく、より好ましくは0. 1~2重量%程度であ り、さらに好ましくは0.3~1重量%程度である。

【0047】式(II)の化合物は市販されており、そ れを利用することが可能である。例えば、ビックケミー ・ジャパン株式会社より、シリコン系界面活性剤BYK -345、同346、同348が利用可能である。

【0048】ノニオン系界面活性剤の添加量は顔料イン クに対して0.1~5重量%程度の範囲であるのが好ま しく、より好ましくは0.5~2重量%程度の範囲であ る。

【0049】本発明に用いられる顔料インクは、インク の保湿性を調整したり、または浸透性を付与したりする 目的で、水以外に溶媒として水溶性有機溶媒をさらに含 んでいてもよい。本発明においては、前記したインクの 保湿性を調整する水溶性有機溶媒は、保湿剤もしくは乾 燥促進剤として本発明による顔料インクに添加されるも のであり、また、インクに浸透性を付与する水溶性有機 溶媒は、浸透促進剤として本発明による顔料インクに添 加されるものである。

【0050】インクの保湿性を調整する水溶性有機溶媒 としては、具体的には例えば、メタノール、エタノー ル、nープロパノール、isoープロパノール、nーブ 50 モノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチル

タノール、secーブタノール、tertーブタノー ル、isoープタノール、nーペンタノール等の一価ア ルコール類、グリセリン、エチレングリコール、ジエチ レングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレ ングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコ ール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコ ール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、1. 3ープロパンジオール、1,4ープタンジオール、1, 5-ペンタンジオール1,6-ヘキサンジオール、1, 2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等 の多価アルコール類、2-ピロリドン、N-メチルー2 ーピロリドン、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、1、3 ージメチルー2ーイミダゾリジノン等が挙げられる。

【0051】本発明においては、このようなインクの保 湿性を調整する水溶性有機溶媒は、保湿剤として顔料イ ンクに添加されるが、本発明において保湿剤は主とし て、インクの乾燥を抑制してインクジェット記録装置の 吐出ノズルでのインク固化を防止するために用いられ る。なお、本発明において使用可能な保湿剤としては、 **前記した水溶性有機溶媒の他に、例えば、εーカプロラ** クタム等のラクタム類、トリメチロールプロパン、トリ メチロールエタン等の固体グリセリン類、マルチトー ル、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等の 30 糖類も使用可能である。

【0052】インクに浸透性を付与する水溶性有機溶 媒、すなわち浸透促進剤としては、好ましくはグリコー ルエーテル、特にはグリコールモノエーテルが挙げられ る。本発明において、グリコールモノエーテルとして は、モノおよびポリエチレングリコール、モノおよびポ リプロピレングリコール等のグリコール類のモノエーテ ル化合物より選択されるものであり、下記式(i)で表 される化合物より選択されるものであることが好まし

 $R - O - [C_x H_{2x} - O]_v - H$  (i)

[前記式中、Rは炭素数1~6のアルキル基、フェニル 基、またはベンジル基、好ましくは、メチル基、エチル 基、プロピル基、またはプチル基であり、xは1~3、 好ましくは2または3であり、yは1~8、好ましくは 1~5、より好ましくは1~3である]

【0053】本発明における浸透促進剤としては、具体 的には例えば、エチレングリコールモノメチルエーテ ル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレン グリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール

エーテル、ジエチレングリコールモノーnープロピルエ ーテル、エチレングリコールモノーisoープロピルエ ーテル、ジエチレングリコールモノーisoープロピル エーテル、エチレングリコールモノーnープチルエーテ ル、エチレングリコールモノーtープチルエーテル、ジ エチレングリコールモノーnープチルエーテル、トリエ チレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレング リコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコール モノーnープチルエーテル、ジエチレングリコールモノ ー t ープチルエーテル、1ーメチルー1ーメトキシブタ ノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プ ロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレング リコールモノー tープチルエーテル、プロピレングリコ ールモノーnープロピルエーテル、プロピレングリコー ルモノーiso-プロピルエーテル、プロピレングリコ ールモノーnープチルエーテル、ジプロピレングリコー ルモノーnープチルエーテル、ジプロピレングリコール モノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチ ルエーテル、ジプロピレングリコールモノーnープロピ ルエーテル、ジプロピレングリコールモノーiso-プ 20 ロピルエーテルが挙げられる。

【0054】このうち、エチレングリコールモノーnーブチルエーテル、ジエチレングリコールモノーnーブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、またはジプロピレングリコールモノブチルエーテル好ましい。これらは後記する1,2-アルカンジオールとの相溶性が高いことが知られている。

【0055】また、本発明における浸透促進剤としては、1,2-アルカンジオールも好ましい。1,2-アルカンジオールとしては、その炭素数が4~10の1,2-アルカンジオールの利用が好ましい。1,2-アルカンジオールは、二種以上を混合して添加してもよい。好ましい1,2-アルカンジオールとしては、1,2-ブタンジオール、1,2-ベンタンジオール、1,2-ベキサンジオール、1,2-ベナタンジオール、およびそれらの混合物からなる群より選択されるものである。これらは、記録媒体への浸透性に優れている点でより好ましい。より好ましい1,2-アルカンジオールは、1,2-ベナタンジオール、または1,2-ベンタンジオールであり、最も好ましくは、1,2-ベキサンジオールである。

【0056】本発明における浸透促進剤としては、1、2ーアルカンジオールとグリコールエーテルとを組み合わせて使用するのが好ましい。組み合わせて使用することにより、1、2ーアルカンジオール単体を用いる場合に比べて、より少ない添加量で同等の浸透性を顔料インクに付与することができる。また、インクジェット印刷装置の吐出ノズルに対するインクの濡れを低減させることもできる。さらに、1、2ーアルカンジオールの添加 50

14

によって生じる吐出ノズルへのインク付着は、グリコールエーテルを1、2ーアルカンジオールとともに使用することによって、さらに効果的に防止できる。そのため上述の添加量低減の効果と相まって、インクジェット記録装置の吐出ノズルへのインク付着を防止して、印字安定性の高い顔料インクを提供できる。

【0057】本発明において、顔料インクがグリコールエーテルを含んでいる場合には、グリコールエーテルは、顔料インクそれぞれに対して、0.25~10重量%の範囲の量添加することが好ましい。上記範囲内であると、1,2ーアルカンジオールと併用した場合により高い浸透性を得ることができ、また、他の添加剤と合わせて印字可能なインク粘度に調整することができる。またグリコールモノエーテルと1,2ーアルカンジオールとの比率(重量比)は、1:5~5:1の範囲であることが好ましく、1:2~2:1の範囲であることがより好ましい。

【0058】なお以上において、水溶性有機溶媒を、保湿性を調整する有機溶媒と、浸透性を付与する有機溶媒という観点から説明したが、保湿性を調整するとして挙げた有機溶媒が同時にインクに浸透性を付与する場合もあり、また浸透性を付与するとして挙げた有機溶媒が同時に保湿剤として作用する場合もある。

【0059】本発明における顔料インクは、浸透促進および吐出信頼性と良好な画像を得ることを目的として、さらに界面活性剤を含有してもよい。このような界面活性剤としては、前配したノニオン系界面活性剤の他に、例えば、アニオン性界面活性剤(例えばドデシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など)、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。これらは単独種で使用してもよく、また二種以上を併用してもよい。なお、本発明による顔料インクの表面張力は、20~50mN/m範囲程度であり、好ましくは25~40mN/m範囲程度が好ましい。

【0060】本発明における顔料インクは、保湿剤をさらに含んでなってもよい。保湿剤は、インクの乾燥を抑制してインクジェット記録装置の吐出ノズルでのインク固化を防止するために用いられる。保湿剤としては、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1、3ープロパンジオール、1、4ーブタンジオール、1、5ーペンタンジオール1、6ーへキサンジオール、1、2、6ーへキサントリオール、ペンタエリスリトール等のポリオール類、2ーピロリドン、Nーメチルー2ーピロリドン等が好ましく、水溶性有機溶剤のなかで保湿性・吸湿性のある材料から選ばれる。あるいは、尿素、チオ尿素、エチレン尿

素、1、3ージメチルイミダゾリジノン類等の尿素類、 εーカプロラククム等のラクラム類、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン等の固体グリセリン類、 マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等の糖類が好ましく、水溶性の吸湿材料から選ばれる。

【0061】本発明による顔料インクは、さらにノズルの目詰まり防止剤、防腐剤、酸化防止剤・紫外線吸収剤、導電率調整剤、pH調整剤、溶解助剤、粘度調整剤、酸素吸収剤などの他の任意成分をさらに含んでなることができる。

【0062】防腐剤の例としては、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2ーピリジンチオールー1ーオキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2ージベンゾチアゾリンー3ーオン(ICI社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、プロキセルXLー2、プロキセルTN)などが挙げられる。

【0063】また、pH調整剤、溶解助剤、または酸化 防止剤の例としては、ジエタノールアミン、トリエタノ 20 ールアミン、プロパノールアミン、モルホリンなどのア ミン類およびそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化 ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩類、水酸化ア ンモニウム、四級アンモニウム水酸化物(テトラメチル アンモニウムなど)、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、 炭酸リチウムなどの炭酸塩類その他燐酸塩など、あるい はN-メチル-2-ピロリドン、尿索、チオ尿素、テト ラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロ ハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチル ビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット 類など、L-アスコルビン酸およびその塩を挙げること ができる。本発明においてはまた、前記した他の任意の 成分は、単独または各群内および各群間において複数種 選択して混合して用いてもよい。

【0064】本発明においては、顔料インクのすべての成分の量は、顔料インクの粘度が、20℃で10mPa・s以下であるように選択されることが好ましい。

【0065】本発明における顔料インクは、前記成分を慣用の適当な方法で分散し、混合することによって製造することができる。好ましくは有機溶剤および揮発性の 60成分を除いた混合物を適当な分散機(例えは、ボールミル、ロールミル、サンドミル、アトライター、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、ジェットミル、オングミル、超音波ホモジナイザー等)で混合し、均質な組成物としてから有機溶剤および揮発性の成分を添加するのが好ましい。その後、粗大粒子および異物を除去する為に、金属フィルター、メンブレンフィルター等を用いた減圧および加圧濾過や遠心分離を行うのが好ましい。

【0066】以上、本発明のインクセットが備えてなる 80

16

インクの構成について説明したが、本発明のインクセットは、顔料濃インクの一種以上が、ブラックインク、マゼンタインク、シアンインクおよびイエローインクからなる群から選択される一種以上であるとともに、顔料淡インクの一種以上が、ブラックインク、マゼンタインク、シアンインクおよびイエローインクからなる群から選択される一種以上であるのが好ましい。

【0067】即ち、餌料濃インクがブラックインクであり、餌料淡インクがブラックであるインクセット、餌料 濃インクがブラックインク及びマゼンタインクであり、 餌料淡インクがブラックインク及びマゼンタインク及びマゼンタインク及びマゼンタインクであり、餌料淡インクがブラックインク及びシアンインクであるインクセット、 餌料濃インクがブラックインク、マゼンタインク及びシアンインクであり、 餌料淡インクがブラックインク、シアンインク及びイエローインクであるインクセット等、種々の組み合わせからなるインクセットが本発明に含有され得る。

【0068】また、本発明において好ましいインクセッ トは、顔料濃インクの一種以上と、顔料淡インクの一種 以上とが、色相に関し対応するように構成されているイ ンクセットである。色相に関し対応するように構成され ているとは、例えば顔料濃インクがブラックインク及び マゼンタインクである場合には、顔料淡インクがプラッ クインク及びマゼンタインクであるインクセット、顔料 濃インクがブラックインク、マゼンタインク及びシアン インクである場合には、顔料淡インクがブラックイン ク、マゼンタインク及びシアンインクであるイン**ク**セッ ト、顔料濃インクがプラックインク、マゼンタインク、 シアンインク及びイエローインクである場合には、顔料 淡インクがブラックインク、マゼンタインク、シアンイ ンク及びイエローインクであるインクセット等を意味す る。このような構成によれば、顔料濃インクと顔料談イ ンクのインクDutyを各々制御して、特定の色相を粒 状感なく印刷することができる。

【0069】そして、このような本発明のインクジェット記録用インクセットを用いてインクジェット記録した場合に、汚れが殆ど認識されない優れた画像品質を供することができる。

 【0070】本発明のインクジェット記録方法は、顔料 濃インク及び顔料淡インクを微細なノズルより液滴として吐出して、その液滴を記録媒体に付着させる方式であればいかなる方法も使用することができる。このような方法としては、例えば、電歪素子の応答による機構のインクジェットヘッドを用いた方法、すなわちインク液に電歪素子で圧力と印刷情報信号を同時に加え、奇形的変形によりインク滴を噴射し形成させる方法、熱エネルギーの作用によりインク液を急激に体積膨張させる方法、静電吸引方式の方法、および、小型ポンプでインク液に
 圧力を加え、ノズルを水晶振動子等で機械的に振動させ 17.

ることにより、強制的にインク商を噴射させる方法等が 挙げられる。本発明のより好ましい態様によれば、本発 明によるインクジェット記録方法は、電歪素子の機械的 変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを 用いた方法であるのが好ましい。

【0071】以上のようにして得られる本発明の記録物 は、汚れが殆ど記載されない優れた画像品質を有する。 [0072]

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明を更 に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定 10 されるものではない。

【0073】(1)インク組成物の調製 インク組成物A1の調製

シアン顔料としてC. I. ピグメントブルー15:3を 100g、スチレンーアクリル酸樹脂(酸価:80、分 子量:7000)を50g、水酸化カリウムを4.5 g、及び水を250g混合して、ジルコニアビーズによ るポールミルにて10時間分散処理を行った。得られた 分散原液を孔径8μmのメンプランフィルタ(日本ミリ ポア・リミティッド製)で濾過して粗大粒子を除き、水 で顔料濃度20%になるまで希釈して、シアン顔料分散 液A1を調製した。得られたシアン顔料分散液A1を2 0g、グリセリンを10g、1、2-ヘキサンジオール を5gおよびBYK-347(ビックケミー社の商品 名)を0.5g混合して、更に超純水を加えて全量を1 00gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノー ルアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2 時間攪拌した後、孔径1. 2 µmのメンプランフィルタ により濾過して、インク組成物 A 1 を調製した。

【0074】インク組成物A1'の調製

シアン顔料としてC. I. ピグメントブルー15:3を 100g、スチレンーアクリル酸樹脂(酸価:80、分 子量:7000)を50g、水酸化カリウムを4.5 g、及び水を250g混合して、ジルコニアピーズによ るボールミルにて10時間分散処理を行った。得られた 分散原液を孔径 8 μ mのメンブランフィルタ(日本ミリ ポア・リミティッド製)で濾過して粗大粒子を除き、水 で顔料濃度20%になるまで希釈して、シアン顔料分散 液A1'を調製した。得られたシアン顔料分散液A1' を10g、グリセリンを10g、1,2-ヘキサンジオ 40 ールを5gおよびBYK-347 (ビックケミー社の商 品名)を0.5g混合して、更に超純水を加えて全量を 100gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノ ールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、 2時間攪拌した後、孔径1. 2μmのメンプランフィル タにより濾過して、インク組成物A1'を調製した。 【0075】インク組成物A2の調製

マゼンタ顔料としてC. I. ピグメントレッド122を 100g、スチレンーアクリル酸樹脂(酸価:80、分

び水を250g混合して、ジルコニアビーズによるボー ルミルにて10時間分散処理を行った。得られた分散原 液を孔径8μmのメンプランフィルタ(日本ミリポア・ リミティット製)で濾過して粗大粒子を除き、水で顔料 濃度20%になるまで希釈して、マゼンタ顔料分散液A 2を 調製した。 得られたマゼンタ 顔料分散液 A 2 を 3 0 g、グリセリンを10g、1,2-ヘキサンジオールを 5gおよびBYK-347(ビックケミー社の商品名) を0.5g混合して、更に超純水を加えて全量を100 gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノールア ミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間 攪拌した後、孔径1. 2μmのメンプランフィルタによ り濾過して、インク組成物A2を調製した。

【0076】インク組成物A2'の調製

マゼンタ顔料としてC. I. ピグメントレッド122を 100g、スチレンーアクリル酸樹脂(酸価:80、分 子量:7000)を20g、水酸化カリウムを2g、及 び水を250g混合して、ジルコニアビーズによるボー ルミルにて10時間分散処理を行った。得られた分散原 液を孔径8μmのメンプランフィルタ(日本ミリポア・ リミティッド製)で濾過して粗大粒子を除き、水で顔料 濃度20%になるまで希釈して、マゼンタ顔料分散液A 2'を調製した。得られたマゼンタ顔料分散液A2'を 15g、グリセリンを10g、1、2-ヘキサンジオー ルを5gおよびBYK-347(ビックケミー社の商品 名)を0.5g混合して、更に超純水を加えて全量を1 00gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノー ルアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2 時間攪拌した後、孔径1.2 umのメンプランフィルタ により濾過して、インク組成物A2'を調製した。

【0077】インク組成物A3の調製

上記で作成したシアン分散液A1:20gに、グリセリ ンを10g、およびトリエチレングリコールモノブチル エーテルを5gおよびオルフィンE1010(日信化学 工業社の商品名)を1g混合して、更に超純水を加えて 全量を100gとした。さらに、pH調整剤としてトリ エタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調 整し、2時間攪拌した後、孔径1.2μmのメンプラン フィルタにより濾過して、インク粗成物A3を調製し た。

【0078】インク組成物A4の調製

シアン顔料としてC. I. ピグメントブルー15:3を 100g、スチレンーアクリル酸樹脂(酸価:180、 分子畳:7000)を50g、水酸化カリウムを10 g、及び水を250g混合して、ジルコニアビーズによ るポールミルにて10時間分散処理を行った。得られた 分散原液を**孔径**8μmのメンプランフィルタ(日本ミリ ポア・リミティッド製)で濾過して粗大粒子を除き、水 で顔料濃度20%になるまで希釈して、シアン顔料分散 子量: 7000) を20g、水酸化カリウムを2g、及 ∞ 液A4を調製した。得られたシアン顔料分散液A4を2

Og、グリセリンを10g、1, 2-ヘキサンジオール を5gおよびBYK-347(ビックケミー社の商品 名)を0.5g混合して、更に超純水を加えて全量を1 00gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノー ルアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2 時間攪拌した後、孔径1. 2 µ mのメンプランフィルタ により濾過して、インク組成物A4を調製した。

# 【0079】インク組成物A4'の調製

シアン顔料としてC. I. ピグメントブルー15:3を 100g、スチレンーアクリル酸樹脂(酸価:180、 分子量:7000)を50g、水酸化カリウムを10 g、及び水を250g混合して、ジルコニアビーズによ るポールミルにて10時間分散処理を行った。得られた 分散原液を孔径 8 μ mのメンプランフィルタ(日本ミリ ポア・リミティッド製)で濾過して粗大粒子を除き、水 で顔料濃度20%になるまで希釈して、シアン顔料分散 液A4'を調製した。得られたシアン顔料分散液A4' を10g、グリセリンを10g、1、2-ヘキサンジオ ールを5gおよびBYK-347 (ビックケミー社の商 品名)を0.5g混合して、更に超純水を加えて全量を 20 100gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノ ールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、 2時間攪拌した後、孔径1. 2μmのメンプランフィル タにより濾過して、インク組成物A4'を調製した。

# 【0080】インク組成物A5の調製

マゼンタ顔料としてC. I. ピグメントレッド122を 100g、スチレンーアクリル酸樹脂(酸価:180、 分子量:7000) を20g、水酸化カリウムを2g、 及び水を250g混合して、ジルコニアビーズによるボ ールミルにて10時間分散処理を行った。得られた分散 30 原液を孔径8μmのメンプランフィルタ(日本ミリポア ・リミティッド製)で濾過して粗大粒子を除き、水で顔 料濃度20%になるまで希釈して、マゼンタ顔料分散液 A5を調製した。得られたマゼンタ顔料分散液A5を1 5g、グリセリンを10g、1,2-ヘキサンジオール を5gおよびBYK-347(ビックケミー社の商品 名)を0.5g混合して、更に超純水を加えて全量を1 00gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノー ルアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2 時間攪拌した後、孔径1.2 µmのメンプランフィルタ 40 により濾過して、インク組成物A5を調製した。

#### 【0081】インク組成物B1の調製

シアン顔料としてC. I. ピグメントブルー15:3を 100g、スチレンーアクリル酸樹脂(酸価:180、 分子量:7000)を50g、水酸化カリウムを10 g、及び水を250g混合して、ジルコニアビーズによ るポールミルにて10時間分散処理を行った。得られた 分散原液を孔径8μmのメンプランフィルタ(日本ミリ ポア・リミティッド製)で濾過して粗大粒子を除き、水

otativista oli 🕬

液B1を調製した。得られたシアン顔料分散液B1を5 g、グリセリンを15g、1,2-ヘキサンジオールを 5gおよびBYK-347 (ピックケミー社の商品名) を0.5 g混合して、更に超純水を加えて全量を100 gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノールア ミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間 攪拌した後、孔径1.2μmのメンプランフィルタによ り濾過して、インク組成物B1を調製した。

【0082】インク組成物B1'の調製

シアン顔料としてC. I. ピグメントブルー15:3を 100g、スチレン-アクリル酸樹脂(酸価:180、 分子量:7000)を50g、水酸化カリウムを10 g、及び水を250g混合して、ジルコニアビーズによ るボールミルにて10時間分散処理を行った。得られた 分散原液を孔径 8 μ mのメンプランフィルタ(日本ミリ ポア・リミティッド製)で濾過して粗大粒子を除き、水 で顔料濃度20%になるまで希釈して、シアン顔料分散 液B1'を調製した。得られたシアン顔料分散液B1' を2.5g、グリセリンを15g、1,2-ヘキサンジ オールを5gおよびBYK-347 (ビックケミー社の 商品名)を0.5g混合して、更に超純水を加えて全量 を100gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタ ノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整 し、2時間攪拌した後、孔径1.2μmのメンブランフ ィルタにより濾過して、インク組成物B1'を調製し

# 【0083】インク組成物B2の調製

マゼンタ顔料としてC. I. ピグメントレッド122を 100g、スチレン-アクリル酸樹脂(酸**価**:180、 分子量:7000)を20g、水酸化カリウムを4g、 及び水を250g混合して、ジルコニアピーズによるボ ールミルにて10時間分散処理を行った。得られた分散 原液を孔径 8 μ mのメンブランフィルタ(日本ミリポア ・リミティッド製)で濾過して粗大粒子を除き、水で顔 料濃度20%になるまで希釈して、マゼンタ顔料分散液 B2を調製した。得られたマゼンタ顔料分散液B2を5 g、グリセリンを15g、1,2-ヘキサンジオールを 5gおよびBYK-347 (ビックケミー社の商品名) を0.5g混合して、更に超純水を加えて全量を100 gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノールア ミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間 攪拌した後、孔径1.2μmのメンブランフィルタによ り濾過して、インク組成物B1を調製した。

【0084】インク組成物B2、の調製・

マゼンタ顔料としてC.I.ピグメントレッド122を 100g、スチレンーアクリル酸樹脂(酸価:180、 分子量:7000)を20g、水酸化カリウムを4g、 及び水を250g混合して、ジルコニアビーズによるボ ールミルにて10時間分散処理を行った。得られた分散 で顔料濃度20%になるまで希釈して、シアン顔料分散 50 原液を孔径8μmのメンブランフィルタ(日本ミリポア

21

・リミティッド製)で濾過して粗大粒子を除き、水で顔料濃度20%になるまで希釈して、マゼンタ顔料分散液B2、を調製した。得られたマゼンタ顔料分散液B2、を3、75g、グリセリンを15g、1、2ーヘキサンジオールを5gおよびBYK-347(ビックケミー社の商品名)を0.5g混合して、更に超純水を加えて全量を100gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径1.2μmのメンブランフィルタにより濾過して、インク組成物B2、を調製した。

### 【0085】インク組成物B3の調製

上記で作成したシアン分散液 B1:5 gに、グリセリンを15 g、およびトリエチレングリコールモノブチルエーテルを5 gおよびオルフィンE1010 (日信化学工業社の商品名)を1 g混合して、更に超純水を加えて全量を100 gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5 に調整し、2時間攪拌した後、孔径1.2 μmのメンブランフィルタにより濾過して、インク組成物 B3を調製した。【0086】インク組成物 B4の調製

マゼンタ顔料としてC. I. ピグメントレッド122を 100g、スチレンーアクリル酸樹脂(酸価:80、分 子量:7000)を50g、水酸化カリウムを4.5 g、及び水を250g混合して、ジルコニアビーズによ るボールミルにて10時間分散処理を行った。得られた 分散原液を孔径8 µmのメンプランフィルタ(日本ミリ ポア・リミティッド製)で濾過して粗大粒子を除き、水 で顔料濃度20%になるまで希釈して、マゼンタ顔料分 散液B4を調製した。得られたマゼンタ顔料分散液B4 30 を5g、グリセリンを10g、1,2-ヘキサンジオー ルを5gおよびBYK-347 (ビックケミー社の商品 名)を0.5g混合して、更に超純水を加えて全量を1 OOgとした。さちに、pH調整剤としてトリエタノー ルアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2 時間攪拌した後、孔径1. 2 µ mのメンプランフィルタ により濾過して、インク組成物B4を調製した。

【0087】 (2) インクセットの作製 ト記じて得られた冬インク知成物を用いて、実施原

上記にて得られた各インク組成物を用いて、実施例および比較例のインクセットを作製した。

(実施例1のインクセット) 濃インクがインク A 1、淡 インクがインク B 1 のシアンインクセット

(実施例2のインクセット) 濃インクがインクA2、淡インクがインクB2のマゼンタインクセット

(実施例3のインクセット) 濃インクがインク A 3、淡 インクがインク B 3 のシアンインクセット

(実施例4のインクセット) 濃インクがインク A 1 、 淡インクがインク B 1 'のシアンインクセット

22

(比較例1のインクセット) 濃インクがインクA2、淡インクがインクB4のマゼンタインクセット(比較例2のインクセット) 濃インクがインクA4、淡

インクがインクB1のシアンインクセット

(比較例3のインクセット) 濃インクがインクA5、淡インクがインクB2'のマゼンタインクセット

(比較例4のインクセット) 濃インク**がイン**クA4'、 淡インクがインクB1'のシアンインクセット

【0088】(3)評価

(インクの転写) 実施例及び比較例のインクセットを、インクジェットプリンタPM900C (セイコーエプソン社製) の濃シアンインクと淡シアンインク、または濃マゼンタインクと淡マゼンタインクのインクカートリッジに充填し、濃淡インクの混合比を変えた5種類のカラーパッチを、以下の4種類の印刷メディアに印刷した。各カラーパッチは2cm平方とし、印刷dutyは濃インクと淡インクの合計が100%となるように設定した。また、印刷モードは「普通紙・きれい」を選択した。

### № 【0089】MC写真用紙

MC光沢紙

スーパーファイン紙 (以上セイコーエブソン社) 普通紙 Xerox P (ゼロックス社) 【0090】カラーパッチの上を通過した紙ローラー

100901 カソーハッテの上を通過した紙ローラーが、非印刷部分にインクを転写するかどうかを、以下の基準に従って判断した。

判定A インクの転写がいずれのメディアでも起きない 判定B インクの転写が1紙また2紙で起きる 判定C インクの転写が3紙以上で起きる

50 【0091】(定着性の評価)実施例及び比較例のインクセットを、インクジェットプリンタPM900C(セイコーエプソン社製)の濃シアンインクと淡シアンインク、または濃マゼンタインクと淡マゼンタインクのインクカートリッジに充填し、MC光沢紙に印刷を行った。印刷30分後に印刷部を指で強く擦り、以下の判断基準に従って評価した。

判定A 汚れは全く生じない

判定B わずかに汚れる

判定C 汚れる

【0092】 (光沢ムラの評価) 実施例及び比較例のインクセットを、インクジェットプリンタPM900C (セイコーエプソン社製) の濃シアンインクと淡シアンインク、または濃マゼンタインクと淡マゼンタインクのインクカートリッジに充填し、MC写真用紙に10%、20%、40%、60%、80%、100%の印刷dutyでカラーパッチを印刷した。

判定A 異なる印刷dutyであっても光沢の違いがほとんど気にならない。

判定B 異なる印刷dutyでの光沢の違いが認められ 50 るが、目立たない。

判定C 異なる印刷 d u t y での光沢の違いが気にな る。

【0093】 (発色性の評価) 実施例及び比較例のイン クセットを、インクジェットプリンタPM900C(セ イコーエプソン社製) の濃シアンインクと淡シアンイン ク、または濃マゼンタインクと淡マゼンタインクのイン クカートリッジに充填し、MCマット紙(セイコーエブ ソン社製) に100%の印刷 du tyでカラーパッチを 印刷した。印刷して1日後、カラーパッチの光学濃度 \* 24

\* (OD) を測定し、以下の基準に従って判定した。 判定A ODが1.3以上

判定B ODが1.0以上1.3未満

【0094】実施例及び比較例のインクセットの各イン ク成分、及び評価結果を、まとめて下記表1および表2 に示す。

[0095]

【表1】

·	表1							<del>,</del>			
インクセット		実施例1		実施例 2		実施例3		実施例4		実施例5	
	インク	インク A1	インク B1	インク A2	インク B2	インク A3	インク B3	インク Al'	インク Bi'	インク インク A2' B2'	
組成	顏料種	PB15:3	PB15:3	PR122	PR122	PB15:3	PB15:3	PB15:3	PB15:3	PR122	PR122
	蘇科溫度	4%	1%	6%	1%	4%	1%	2%	0.5%	3%	0.75%
	樹脂の酸価	80	180	80	180	80	180	80	180	80	180
	グリセリン	10%	15%	10%	15%	10%	15%	10%	15%	10%	15%
	BYK-347	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	_		0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
	1,2~45/>***	5%	5%	5%	5%	_	·	5%	5%	5%	5%
	##747E1010	_	_	-	_	1%	1%	-	_	J	_
	トリエチレングリコール モノフ・チルエーテル	_	-	-	-	5%	5%	-	_	<b>.</b>	-
	能水	残量	残量	残量	残量						
	インク転写	A		A		A		A		Α	
評価	定着性	Α		В		Α		A		В	
	光沢ムラ	Α		A		A		Å.		Α	
	発色性	1	A		A		A		В.		В

PB15:3 … C. I. ピグメントブルー15:3 PR122 … C. I. ピグメントレッド122

[0096]

※ ※【表2】

	表2			······································						
イ	インクセット		比較例1		比較例2		例 3	比較例4		
	インク		インク B4	インク A4	インク B1	インク A5	インク B2	インク A4'	インク B1'	
	顏料種	PR122	PR122	PB15:3	PB15:3	PR122	PR122	PB15:3	PB15:3	
組成	與料濃度	<b>6%</b>	1%	· 4%	1%	3%	0.75%	2%	0.5%	
	樹脂の酸価	80	80	180	180	180	180	180	180	
	グリセリン	10%	15%	10%	15%	10%	15%	10%	15%	
	BYK-347	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	
	1,2-4+5>>^ 1-1	5%	5%	5%	5%	6%	5%	5% -	5%	
	₩747B1010	_	_	-	-	_	-	-	-	
	トリエチレンクリコール モノブチルエーテル	-	-	-	-	-	_	_	1	
	純水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	
評価	インク転写	A		С		В		C		
	定着性	С			A		В		A	
	光沢ムラ	В		В		В		В		
	発色性	A		A		В		В		

PB15:3 --- C. I. ピグメントブルー15:3 PR122 --- C. I. ピグメントレッド122

25

着性がよく、光沢ムラも殆ど生じていないことが判る。特に、濃シアンインクの顔料濃度が3重量%以上とされた実施例1,3のインクセット、及び、濃マゼンタインクの顔料濃度が5重量%以上とされた実施例2のインクセットによれば、インク転写が起こることなく、発色性に優れた記録物を得ることができた。一方、表2に示される通り、顔料濃インクと顔料談インクのそれぞれの酸価が同じである比較例1~4のインクセットによれば、インクの定着性が悪く、光沢ムラも生じていることが判る。特に、顔料濃インクと顔料淡インクの酸価が共に180とされた比較例2~4のインクセットを用いた場合

26

は、インク転写が生じ、濃マゼンタインクの顔料濃度が 5重量%以上とされた比較例2のインクセットでは、発 色性には優れたものの、インク転写が著しく生じた。 【0098】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、 印刷した際に、汚れが殆ど認識されない優れた画像品質 を得ることができ、画像の定着性に優れ、光沢ムラが生 じにくいインクジェット記録用インクセット及びインク ジェット記録方法、並びに、汚れが殆ど認識されない優 れた画像品質を有し、画像の定着性に優れ、光沢ムラが 生じにくい記録物を提供できる。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-268275

(43) Date of publication of application: 25.09.2003

(51)Int.CI.

CO9D 11/00

B41J 2/01 B41M 5/00

(21)Application number: 2002-076941

(71)Applicant: SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing:

19.03.2002

(72)Inventor: WATANABE KAZUAKI

# (54) INK SET FOR INK-JET RECORDING AND INK-JET RECORDING METHOD. AND RECORDED MATTER

# (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink set for ink-jet recording which, when printed, can give so excellent image qualities that stains are hardly perceptible, exhibits excellent imagefixing properties and hardly causes uneven gloss, an ink-jet recording method and a recorded matter obtained by the same.

SOLUTION: The ink set for ink-jet recording comprises at least one 'thick pigment ink comprising a pigment, a resin dispersant and water' and at least one 'thin pigment ink comprising a pigment, a resin dispersant and water, and having a pigment density not higher than half of the pigment density in the thick pigment ink', and is composed so that the acid value of the resin dispersant in the thick pigment ink is lower than that of the resin dispersant in the thin pigment ink. The ink-jet recording method comprises using the same. The recorded matter is obtained by the method.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **CLAIMS**

# [Claim(s)]

[Claim 1] More than a kind of "the pigment dark ink containing a pigment, pitch powder, and water" "while containing a pigment, pitch powder, and water More than a kind of the pigment light ink whose concentration of this pigment is 1/2 or less [ of the pigment concentration in said pigment dark ink ]" is provided. The ink set for ink jet record constituted so that the acid number of the pitch powder in said pigment dark ink might become smaller than the acid number of the pitch powder in said pigment light ink.

[Claim 2] The ink set for ink jet record according to claim 1 characterized by for the acid numbers of the pitch powder in said pigment dark ink being 50-120, and the acid number of the pitch powder in said pigment light ink being 150 or more.

[Claim 3] The ink set for ink jet record according to claim 1 or 2 said whose pigment dark ink is characterized by being cyanogen ink or Magenta ink.

[Claim 4] The ink set for ink jet record according to claim 3 whose pigment contained in said cyanogen ink is characterized by being the C.I. pigment blue 15:3.

[Claim 5] The ink set for ink jet record according to claim 3 or 4 characterized by the pigment concentration of said cyanogen ink being 3 % of the weight or more.

[Claim 6] The ink set for ink jet record according to claim 3 whose pigment contained in said Magenta ink is characterized by being the C.I. pigment red 122.

[Claim 7] The ink set for ink jet record according to claim 3 or 6 characterized by the pigment concentration of said Magenta ink being 5 % of the weight or more.

[Claim 8] The ink set for ink jet record given in the first term at either of claims 1-7 to which said pigment dark ink and said pigment light ink are characterized by including a surfactant and an osmosis accelerator further.

[Claim 9] The ink set for ink jet record according to claim 8 said whose surface active agent is characterized by being an acetylene glycol and/or polyorganosiloxane.

[Claim 10] The ink set for ink jet record according to claim 8 with which said osmosis accelerator is characterized by being glycol ether and/or 1, and 2-alkane diol.

[Claim 11] The ink jet record approach which carries out ink jet record using the ink set for ink jet record according to claim 1 to 10.

[Claim 12] The record object obtained by the ink jet record approach according to claim 11.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

### **DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention] When this invention is printed in a detail about the record object obtained by that cause by the ink jet record approach of using the ink set for ink jet record, and it, and the list, it relates to the record object obtained by that cause by the ink jet record approach list using the ink set for ink jet record and it which can acquire the outstanding image quality dirt is hardly recognized to be.

[0002]

[Description of the Prior Art] Ink jet record is the approach of recording discharge, an alphabetic character, and a graphic form for ink on a recorded body surface as a globule from a detailed nozzle. An electrical signal is changed into a machine signal, using an electrostriction component as the ink jet record approach. How to breathe out intermittently the ink stored in the nozzle head part, and record an alphabetic character and a notation on a recorded body surface, The part very near a part for a discharge part is quickly heated for the ink stored in the nozzle head part, a bubble is generated, it breathes out intermittently by cubical expansion with the bubble, and the approach of recording an alphabetic character and a notation on a recorded body surface etc. is put in practical use.

[0003] The approach of using the ink set which comes to combine the ink which has the color from which plurality differs as a supply gestalt of the ink in ink jet record is learned. According to such an ink set, there is an advantage that color pictures, such as a photograph, can be easily obtained by high definition, by choosing the class and discharge quantity of each ink which are breathed out from an ink set at any time according to the signal based on image information. As opposed to the field which the thing (it is also called a shade ink set) possessing two or more ink in which coloring agent concentration differs is known, and should be printed to predetermined printing concentration in the same hue as an ink set When coloring agent concentration makes positively the ink Duty of the ink (it is also called light ink) set up low higher than the ink Duty (the amount of placing of the ink per unit area) of the ink (it is also called dark ink) in which coloring agent concentration was set up highly The granular feeling of the image obtained can be reduced.

[0004] However, if an image (especially photograph) with the need of making Ink Duty high especially is printed, when paper (especially regular paper) absorbs the moisture of ink and is extended, it will become toothing—like, or the paper which was easy to curve and deformed, and the head of a printer will contact, and a possibility that it may become impossible to print a request will arise. Therefore, the roller which maintains in a predetermined location and can prevent contact on paper and a head is usually arranged by the printer by putting paper.

[0005] Although what generally dissolved various kinds of water soluble dye in the aquosity medium is used widely as ink which the ink set with which such a printer is presented possesses, recently, the ink which made the aquosity medium distribute a pigment with a dispersant is also offered. This has ink (henceforth pigment ink) which used the pigment in having the description of excelling in weatherability (a water resisting property, lightfastness, etc.) compared with the ink using water soluble dye. Here, generally, when using a pigment as a coloring agent of a

drainage system ink constituent, a pigment mixes a pigment with a dispersant, and since it is insoluble in water, after making water carry out stable distribution, it is usually prepared as an ink constituent.

# [0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, even if it uses the pigment ink prepared such, when using a regular paper especially, or when making an image with much ink Duty, such as a photograph, form, ink cannot permeate paper easily. therefore, the roller with which in such a case the ink which did not permeate paper tended to adhere to said roller carried out, and ink adhered tends (this phenomenon is also hereafter called "ink imprint") to soil an image --- \*\* there is a problem to say. Since the amount of ink by which the ink Duty of light ink is highly set up and is driven into paper serves as an increasing inclination when printing using the shade ink set described above in order to reduce the granular feeling of an image, ink cannot permeate easily to the recording paper, an ink imprint arises in the ink which did not permeate and the dirt of an image becomes is easy to be checked by looking. The dirt of an image tends to be conspicuous, especially when the pigment concentration of shade ink uses the ink set set up highly in order to obtain an image with high color enhancement. Furthermore, since improvement in the speed of printing called for these days becomes easy to adhere to a roller before ink permeates paper, it also has the problem of becoming the cause puffed up in an ink imprint. [0007] Moreover, although it excelled in weatherability as described above when pigment ink was used, there was a problem of fixable [ of the image to paper ] having been inadequate, or being easy to actualize the nonuniformity (for it to also be called gloss nonuniformity) resulting from the glossy difference between the fields where Ink Duty differs.

[0008] The outstanding image quality dirt is hardly recognized to be when this invention solves the above-mentioned problem and it prints can acquire, and it excels in fixable [ of an image ], and it has the outstanding image quality dirt is hardly recognized to be by the ink set for ink-jet record which gloss nonuniformity cannot produce easily and the ink-jet record approach, and the list, it excels in fixable [ of an image ], and it aims at providing the record object which gloss nonuniformity cannot produce easily.

# [0009]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. resulted that the above-mentioned purpose could be attained in a header and this invention by considering as an ink set combining specific pigment ink, as a result of inquiring wholeheartedly. That is, this invention is as follows. (while containing more than a kind of 1) "the pigment dark ink containing a pigment, pitch powder, and water", and "pigment, pitch powder and water More than a kind of the pigment light ink whose concentration of this pigment is 1/2 or less [ of the pigment concentration in said pigment dark ink ]" is provided. The ink set for ink jet record constituted so that the acid number of the pitch powder in said pigment dark ink might become smaller than the acid number of the pitch powder in said pigment light ink.

- (2) The ink set for ink jet record given in the above (1) characterized by for the acid numbers of the pitch powder in said pigment dark ink being 50–120, and the acid number of the pitch powder in said pigment light ink being 150 or more.
- [0010] (3) The above (1) said whose pigment dark ink is characterized by being cyanogen ink or Magenta ink, or the ink set for ink jet record given in (2).
- (4) The ink set for ink jet record given in the above (3) whose pigment contained in said cyanogen ink is characterized by being the C.I. pigment blue 15:3.
- (5) The above (3) characterized by the pigment concentration of said cyanogen ink being 3 % of the weight or more, or the ink set for ink jet record given in (4).
- [0011] (6) The ink set for ink jet record given in the above (3) whose pigment contained in said Magenta ink is characterized by being the C.I. pigment red 122.
- (7) The above (3) characterized by the pigment concentration of said Magenta ink being 5 % of the weight or more, or the ink set for ink jet record given in (6).
- [0012] (8) The ink set for ink jet record given in either of above-mentioned (1) (7) to which said pigment dark ink and said pigment light ink are characterized by including a surfactant and an osmosis accelerator further.

- (9) The ink set for ink jet record given in the above (8) said whose surface active agent is characterized by being an acetylene glycol and/or polyorganosiloxane.
- (10) The ink set for ink jet record given in the above (8) said whose osmosis accelerator is characterized by being glycol ether and/or 1, and 2-alkane diol.
- [0013] (11) The above (1) The ink jet record approach which carries out ink jet record using the ink set for ink jet record given in either of (10).
- (12) The record object obtained by the above (11) by the ink jet record approach of a publication.

# [0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The ink set for ink jet record of this invention (it is also only called an "ink set") More than a kind of "the pigment dark ink containing a pigment, pitch powder, and water" "while containing a pigment, pitch powder, and water It comes to provide more than a kind of the pigment light ink whose concentration of this pigment is 1/2 or less [ of the pigment concentration in said pigment dark ink ]", and it is constituted so that the acid number of the pitch powder in pigment dark ink may become smaller than the acid number of the pitch powder in pigment light ink. The acid numbers of pigment dark ink are 50–120 preferably, and are 50–90 more preferably. Moreover, the acid number of pigment light ink is 150 or more preferably, and are 170–250 more preferably. By considering as the above—mentioned suitable range, the dirt of an image becomes is hard to be checked by looking more certainly. Except that pigment dark ink differs in the acid number of pitch powder from pigment light ink by the concentration of a pigment differing in this invention, the component of a pigment and others etc. can use the same thing.

[0015] As long as a dispersant can be made to distribute in ink, any pigment of the pigment which may be used in the pigment dark ink and pigment light ink of this invention is selectable. Therefore, as such a pigment, when it records on a record medium, you may be a coloring—which color thing, and may be any of an inorganic pigment or an organic pigment. Moreover, you may be such mixture.

[0016] In addition to titanium oxide and an iron oxide, as an inorganic pigment, the carbon black manufactured by well-known approaches, such as the contacting method, the furnace method, and thermal \*\*, can be used. As an organic pigment, an azo pigment (an azo lake, insoluble azo pigment, a disazo condensation pigment, a chelate azo pigment, etc. are included), polycyclic type pigments (for example, phthalocyanine pigment, perylene pigment, and peri non a pigment, an anthraquinone pigment, a quinacridone pigment, a dioxazine pigment, a thioindigo pigment, an isoindolinone pigment, a kino FUTARON pigment, etc.), color chelates (for example, a basic dye mold chelate, an acid-dye mold chelate, etc.), a nitro pigment, a nitroso pigment, aniline black, etc. can be used.

[0017] In this invention as an usable pigment as a pigment of yellow ink C. I. pigment yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, and 14C, 16, 17, 24, 34, 35, 37, 42, and 53, 55, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 93, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 108, 109, 110, 114, 117, 120, 128, 129, 138, 150, 151, 153, 154, and 180 grades are mentioned.

[0018] As a pigment of Magenta ink, moreover, the C.I. pigment red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, and 48 (calcium), 48 (Mn), 48:2, 48:3 and 48:4, 49, 49:1, 50, 51, 52, 52:2, 53:1, 53, 55, 57 (calcium), 57:1, 60, 60:1, 63:1, 63:2, 64, 64:1, 81, 83, 87, 88, 89, 90,101 (red oxide), 104, 105, 106, 108 (cadmium red), 112, 114, 122 (Quinacridone Magenta), 123, 146, 149, 163, 166, 168, 170, 172, 177, 178, 179, 184, 185, 190, 193, 202, 209, and 219 grades are mentioned, and the C.I. pigment red 122 is desirable.
[0019] Moreover, as a pigment of cyanogen ink, it is C.I. pigment blue. 1, 2, 3, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:1, 15:2, 15:1, 15:2, 15:1, 15:2, 15:1, 15:2, 15:1, 15:2, 15:1, 15:2, 15:1, 15:1, 15:2, 15:1, 15:1, 15:2, 15:1, 15:2, 15:1, 15:1, 15:2, 15:1, 15:1, 15:1, 15:1, 15:1, 15:1, 15:1, 15:1, 1

[0019] Moreover, as a pigment of cyanogen ink, it is C.I. pigment blue. 1, 2, 3, 15, 15:1, 15:2, 15:3 15:34, 16, 17:1, 22, 25, 56, 60, C.I. bat blue 4, 60, and 63 grades are mentioned and the C.I. pigment blue 15:3 is desirable.

[0020] As a pigment of other color ink, C.I. pigment Orange 5, 13, 16, 17, 36, 43, and 51, C.I. pigment Green 1, 4, 7, 8, 10, 17, 18, and 36, the C.I. pigment violet 1 (rhodamine lake), 3, 5:1, 16, 19 (Quinacridone red), and 23, and 38 grades are also mentioned. In addition, processing pigments, such as graft carbon which processed the pigment front face by resin etc., etc. can be used.

[0021] As a thing of a black system, carbon black is mentioned, for example. as the example of this carbon black — Mitsubishi Chemical 2300 [No.] and No. — 900, MCF88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, MA8 and MA100, and No2200B etc. — Colombia Raven5750, Raven5250, Raven5000, Raven3500, Raven1255, and Raven700 etc. — Regal 400R by Cabot Corp., Regal330R, Regal660R, Mogul L, Monarch700, Monarch800 and Monarch880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, and Monarch 1400 etc. — Degussa Color Black FW1 and ColorBlack FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, ColorBlack S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, and Special Black 4 — A and Special Black 4 etc. — it is mentioned. [0022] From the inside of each group which could use by the independent species and was described above, or each between groups one, two or more above—mentioned pigments may make seed selection, and may be used combining these.

[0023] 0.2 micrometers or less are desirable still more desirable, and the particle size of the pigment used in this invention is 0.05–0.15 micrometers.

[0024] The content of the pigment in pigment dark ink is 2-10 to the whole quantity of ink. Weight % is desirable and is 2-6 % of the weight more preferably. Moreover, the content of the pigment in pigment light ink is 0.1-2 to the whole quantity of ink. Weight % is desirable and is 0.2-1.0 % of the weight more preferably.

[0025] Moreover, it is desirable to make pigment concentration of dark cyanogen ink into 3 % of the weight or more, when pigment dark ink is cyanogen ink, and to make pigment concentration of dark Magenta ink into 5 % of the weight or more, when pigment dark ink is Magenta ink, and it can obtain the record object which dirt is not only hardly recognized, but was excellent in color enhancement.

[0026] In this invention, the pigment contained in pigment dark ink and light ink is distributed in ink with pitch powder, and naturally-ocurring polymers are preferably mentioned as pitch powder. As the example, cellulosics, such as alginic-acid derivatives, such as glucosides, such as natural rubber, such as protein, such as glue, gelatin, GAZEIN, and albumin, gum arabic, and tragacanth gum, and Savo Nin, an alginic acid and propylene-glycol-alginate alginic-acid triethanolamine, and ammonium alginate, methyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, and an ethyl hydroxy cellulose, etc. are mentioned.

[0027] Synthetic macromolecule is also mentioned as a desirable example of pitch powder. Furthermore, polyvinyl alcohol A polyvinyl-pyrrolidones, polyacrylic acid, and acrylic-acid-acrylic nitril copolymer, An acrylic-acid potassium-acrylonitrile copolymer, a vinyl acetate-acrylic ester copolymer, Acrylic resin, such as an acrylic-acid-acrylic ester copolymer, a styrene-methacrylic-acid copolymer, a styrene-methacrylic-acid copolymer, a styrene-methyl-styrene-acrylic-acid copolymer and a styrene-alpha-methyl-styrene-acrylic-acid-acrylic ester copolymer, A styrene-maleic-acid copolymer, a styrene maleic anhydride copolymer, A vinyl naphthalene-acrylic-acid copolymer, a vinyl naphthalene-maleic-acid copolymer, a vinyl acetate system copolymers and those salts, such as a vinyl acetate-ethylene copolymer, a vinyl acetate-fatty-acid vinyl ethylene copolymer, a vinyl acetate-maleate copolymer, a vinyl acetate-crotonic-acid copolymer, and a vinyl acetate-acrylic-acid copolymer, are mentioned.

[0028] In these, the copolymer of a monomer with especially a hydrophobic radical and a monomer with a hydrophilic radical and the polymer which consists of a monomer which had the hydrophobic radical and the hydrophilic radical in the molecular structure may be desirable, and copolymers may be any of a random copolymer and a block copolymer. As the above-mentioned salt, salts, such as diethylamine, ammonia, ethylamine, triethylamine, propylamine, isopropylamine, a dipropyl amine, a butylamine, an isobutyl amine, triethanolamine, diethanolamine, aminomethyl propanol, and a morpholine, are mentioned. Although these compounds for forming a salt should just be more than the neutralization equivalents of the dispersant which consists of the organic substance before forming a salt, its neutralization equivalent about about 1.3 times the addition of to the fixable point after printing is desirable. These copolymers are 3000–10000 preferably [ that weight average molecular weight is 1000–50000 ] and more preferably.

[0029] When using such pitch powder, the addition has about 10 - 100 desirable % of the weight

to a pigment, and is 20 – 50% of the weight of the range more preferably. In this invention, especially desirable pitch powder is the salt of a styrene–(meta) acrylic–acid copolymer. Fundamentally, the salt of the applied styrene–(meta) acrylic–acid copolymer may show the thing which comes to contain a styrene frame and the frame of the salt of an acrylic acid (meta) at least in the structure, and may have the frame of the monomer origin which has other partial saturation radicals, such as an acrylic ester (meta) frame, in structure. The salts of the applied styrene–(meta) acrylic–acid copolymer may be any of a random copolymer and a block copolymer, and are manufactured by well–known polymerization methods, such as radical copolymerization and a group transfer polymerization. The acid number of the salt of the applied styrene–(meta) acrylic–acid copolymer has the desirable range of 50–300, and it is the range of 70–150 more preferably. Moreover, in weight average molecular weight, the range of 1000–50000 is desirable, the range of it is 1000–15000 more preferably, and the range of molecular weight is 3000–10000 still more preferably.

[0030] A commercial thing can be used as said pitch powder. As the example The Johnson polymer incorporated company make, the JON krill 68 (molecular weight 10000, acid number 195), The JON krill 680 (molecular weight 3900, acid number 215), the JON krill 682 (molecular weight 1600, acid number 235), The JON krill 550 (molecular weight 7500, acid number 200), the JON krill 555 (molecular weight 5000, acid number 200), The JON krill 586 (molecular weight 3100, acid number 105), the JON krill 683 (molecular weight 7300, acid number 150), B-36 (molecular weight 6800, acid number 250), etc. are mentioned.

[0031] The acid number of such pitch powder can be adjusted by changing the rate of an use rate of the monomer which has a carboxylic-acid radical, and the monomers (acrylic ester, styrene, etc.) which do not have a carboxylic-acids (acrylic acid etc.) radical. Here, the acid number of pitch powder means the number of milligrams of the potassium hydroxide taken to neutralize the free fatty acid contained in 1g of resin.

[0032] In this invention, pigment dark ink and pigment light ink can contain other desired additives other than the above-mentioned pigment, pitch powder, and water. As other additives, the water-soluble organic solvent as various surface active agents, such as the Nonion system surface active agent and a cation system surface active agent, and an osmosis accelerator, a moisturizer, etc. are mentioned. It explains to a detail below. In addition, as water contained in pigment dark ink and pigment light ink in this invention, it is not limited and pure water, such as ion exchange water, ultrafiltration water, Milli Q water, and distilled water, or ultrapure water can use it preferably. Moreover, since it molds on the occasion of a mothball and generating of bacteria etc. can be prevented by using UV irradiation and the water sterilized by addition of a hydrogen peroxide, it is desirable.

[0033] According to the desirable mode of this invention, pigment dark ink and pigment light ink (henceforth [ it collects and ] pigment ink) come to contain the Nonion system surfactant further. As such an Nonion system surface active agent, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyoxyethylene alkylamine, polyoxyethylene alkylamide, the acetylene glycol system surface active agent mentioned later are mentioned, for example. These may mix and use two or more sorts. As for pigment ink, according to the desirable mode of this invention, it is desirable to come to contain an acetylene glycol system surface active agent further as an Nonion system surface active agent. In this invention, the compound expressed with the following formula (a) is mentioned as a desirable example of an acetylene glycol system surfactant.

[0034]

[Formula 1]

[0 <=m+n<=50, R1\*, R2\*, R3\*, and R4\* express independently an alkyl group (preferably alkyl group of carbon numbers 1-6) among the above-mentioned formula.]

[0035] 2,4,7,9-tetra-methyl-5-decyne-4,7-diol, 3, the 6-dimethyl-4-octyne -3, 6-diol, 3,5-dimethyl-1-hexyn-3-ol, etc. are especially mentioned preferably in the compound expressed with the above-mentioned formula (a). It is also possible to use a commercial item as an acetylene glycol system surfactant expressed with the above-mentioned formula (a), and SAFI Norians 82, 104, 440, 465, and 485 or TG (all are more nearly available than Air Products and Chemicals.Inc.), ORUFIN STG, and ORUFIN E1010 (trade name) (above, Nissin Chemical make) are mentioned as the example. Two or more sorts may be mixed and used for these acetylene glycol system surfactants.

[0036] Moreover, it is also desirable to contain polyorganosiloxane as an Nonion system surfactant in this invention. As polyorganosiloxane, the compound shown by the following formulas (I) can be illustrated suitably.

[0037]

(Among the above-mentioned formula, although express C1 – 6 alkyl groups, j and k express one or more integers independently, EO expresses an ethyleneoxy radical, PO expresses a propyleneoxy radical and m and n express zero or more integers, RI-R7 independently) however, m+n — one or more integers — expressing — EO and PO — [— ] — the sequence may not be asked inside, it may be random, or you may be a block.

[0038] a formula (I) — setting — R1-R7 — becoming independent — C — a methyl group is expressed preferably one to 6 alkyl group. Although j and k express one or more integers, they are 1 or 2 independently more preferably. Moreover, although m and n express zero or more integers, m+n expresses one or more integers. m+n is 2-4 preferably.

[0039] As a compound of a formula (I), what satisfies j=k=1 is desirable. Moreover, what all of R1-R7 express a methyl group, j expresses 1 as a compound of a formula (I), k expresses 1, I expresses 1, m expresses one or more integers, and n expresses 0 to is more desirable. [0040] Although the addition of the compound of a formula (I) may be determined suitably, its 0.03 - 3% of the weight is desirable to pigment ink, it is about 0.1 - 2% of the weight more preferably, and is about 0.3 - 1% of the weight still more preferably.

[0041] The compound of a formula (I) is marketed and it is possible to use it. For example, silicon system surfactant BYK-347 are more nearly available than big KEMI Japan, Inc.

[0042] Moreover, as polyorganosiloxane, the compound shown by the following formulas (II) can also be illustrated suitably.

[0043]

[Formula 3]

$$R^{12}$$
 $R^{14}$ 
 $R^{15}$ 
 $R^{17}$ 
 $R^{17}$ 
 $R^{19}$ 
 $R^{19}$ 

(Although R11-R19 express independently C1 - 6 alkyl groups among the above-mentioned formula, j' and k' express one or more integers independently, EO expresses an ethyleneoxy radical, PO expresses a propyleneoxy radical and m' and n' express zero or more integers) however, m'+n'1 or more integers — expressing — EO and PO — [— ] — the sequence may not be asked inside, it may be random, or you may be a block.

[0044] a formula (II) — setting — R11-R18 — becoming independent — C — a methyl group is expressed preferably one to 6 alkyl group. Although j' and k' express one or more integers, they are 1-2 independently more preferably. Moreover, although m' and n' express zero or more integers, m'+n' expresses one or more integers. m'+n' is 2-4 preferably.

[0045] According to the desirable mode of this invention, what satisfies j'=k'+1 is desirable as a compound of a formula (II). Moreover, according to the desirable mode of another this invention, what all of R11-R13 express a methyl group, j' expresses 2 as a compound of a formula (II), k' expresses 1, l' expresses 1, m' expresses one or more integers, and n' expresses 0 to is desirable.

[0046] Although the addition of the compound of a formula (II) may be determined suitably, its 0.03 - 3% of the weight is desirable to pigment ink, it is about 0.1 - 2% of the weight more preferably, and is about 0.3 - 1% of the weight still more preferably.

[0047] The compound of a formula (II) is marketed and it is possible to use it. for example, big KEMI Japan, Inc. — silicon system surfactant BYK-345 — said — 346 — said — 348 is available.

[0048] The addition of the Nonion system surfactant is about 0.5 - 2% of the weight of the range preferably [ that it is about 0.1 - 5% of the weight of the range to pigment ink ], and more preferably.

[0049] The pigment ink used for this invention is the purpose which adjusts the moistness of ink or gives permeability, and may contain the water-soluble organic solvent further as a solvent in addition to water. In this invention, the water-soluble organic solvent which adjusts the moistness of the above mentioned ink is added as a moisturizer or a dryer by the pigment ink by this invention, and the water-soluble organic solvent which gives permeability to ink is added as an osmosis accelerator by the pigment ink by this invention.

[0050] As a water-soluble organic solvent which adjusts the moistness of ink Specifically For example, a methanol, ethanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, a sec-butanol, a tert-butanol, iso-PUTANORU, Monohydric alcohol, such as n-pentanol, a glycerol, ethylene glycol, A diethylene glycol, triethylene glycol, a polyethylene glycol, Propylene glycol, a butylene glycol, dipropylene glycol, A polypropylene glycol, thiodiglycol, hexylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol 1,6-hexanediol, Polyhydric alcohol, such as 1, 2, 6-hexane triol, and pentaerythritol, 2-pyrrolidone, a N-methyl-2-pyrrolidone, a urea, thiourea, an ethylene urea, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, etc. are mentioned.

[0051] In this invention, although the water-soluble organic solvent which adjusts the moistness of such ink is added by pigment ink as a moisturizer, in order that a moisturizer may mainly control desiccation of ink and may prevent ink solidification with the regurgitation nozzle of an ink jet recording device in this invention, it is used. In addition, saccharides, such as solid-state glycerols, such as lactams, such as epsilon caprolactam, trimethylol propane, and trimethylolethane, maltitol, a sorbitol, glucono lactone, and a maltose, are also usable besides the water-soluble organic solvent described above as an usable moisturizer in this invention. [0052] As the water-soluble organic solvent which gives permeability to ink, i.e., an osmosis

accelerator, glycol ether, especially the glycol mono-ether are mentioned preferably. In this invention, it is desirable that it is what is chosen from the mono-ether compound of glycols, such as monochrome and a polyethylene glycol, monochrome, and a polypropylene glycol, and is chosen from the compound expressed with the following type (i) as the glycol mono-ether. R-O-[CxH2x-O]y-H (i

[— the inside of said formula, and R — the alkyl group of carbon numbers 1-6, a phenyl group, or benzyl — desirable — a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or butyl — it is — x — 1-3 — desirable — 2 or 3 — it is — y — 1-8 — desirable — 1-5, and] that is 1-3 more preferably

[0053] As an osmosis accelerator in this invention, specifically For example, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, The diethylene-glycol mono—n-propyl ether, the ethylene glycol mono—iso-propyl ether, The diethylene-glycol mono—iso-propyl ether, ethylene glycol mono—n-butyl ether, Ethylene glycol mono—t-butyl ether, diethylene-glycol mono—n-butyl ether, The triethylene glycol monomethyl ether, the triethylene glycol monoethyl ether, Triethylene glycol mono—n-butyl ether, diethylene-glycol mono—t-butyl ether, 1-methyl-1-methoxybutanol, propylene glycol monomethyl ether, The propylene glycol mono—t-butyl ether, the propylene glycol mono—n-propyl ether, the propylene glycol mono—n-butyl ether, Dipropylene glycol mono—n-butyl ether, the dipropylene glycol monoethyl ether, the dipropylene glycol mono—n-propyl ether, and the dipropylene glycol mono—iso-propyl ether are mentioned.

[0054] among these, ethylene glycol mono—n-butyl ether, diethylene-glycol mono—n-butyl ether, triethylene glycol mono—n-butyl ether, the propylene glycol monobutyl ether, or the dipropylene glycol monobutyl ether — it is desirable. It is known that these have high compatibility with 1 and 2-alkane diol which carries out a postscript.

[0055] Moreover, as an osmosis accelerator in this invention, 1 and 2-alkane diol is also desirable. As 1 and 2-alkane diol, the carbon number of 1 of 4-10 and use of 2-alkane diol is desirable. 1 and 2-alkane diol may mix two or more sorts, and may add. It is chosen from 1, 2-butanediol, 1, 2-pentanediol, 1, 2-hexandiol, 1, 2-heptane diol, and the group that consists of those mixture as desirable 1 and 2-alkane diol. These are more desirable at a point excellent in the permeability to a record medium. More desirable 1 and 2-alkane diol are 1, 2-hexandiol or 1, and 2-pentanediol, and are 1 and 2-hexandiol most preferably.

[0056] It is desirable to use it as an osmosis accelerator in this invention combining 1 and 2—alkane diol and glycol ether. By combining and using it, equivalent permeability can be given to pigment ink with a smaller addition compared with the case where 1 and 2—alkane diol simple substance is used. Moreover, \*\*\*\* of ink to the regurgitation nozzle of an ink jet airline printer can also be reduced. Furthermore, ink adhesion for the regurgitation nozzle produced by addition of 1 and 2—alkane diol can be prevented still more effectively by using glycol ether with 1 and 2—alkane diol. Therefore, ink adhesion for the regurgitation nozzle of an ink jet recording device is conjointly prevented with the effectiveness of above—mentioned addition reduction, and pigment ink with high printing stability can be offered.

[0057] In this invention, when pigment ink contains glycol ether, as for glycol ether, it is desirable that 0.25 – 10% of the weight of the range carries out amount addition to each pigment ink. High permeability can be acquired by the case where it uses together that above-mentioned it is within the limits with 1 and 2-alkane diol, and it can adjust to printable ink viscosity together with other additives. Moreover, as for the ratio (weight ratio) of the glycol mono-ether and 1 and 2-alkane diol, it is desirable that it is the range of 1:5-5:1, and it is more desirable that it is the range of 1:2-2:1.

[0058] In addition, although it explains from a viewpoint of the organic solvent which adjusts moistness above for a water-soluble organic solvent, and the organic solvent which gives permeability, the organic solvent mentioned for the organic solvent mentioned for adjusting moistness giving permeability at coincidence to ink and giving permeability may act on coincidence as a moisturizer.

[0059] The pigment ink in this invention may contain a surfactant further for the purpose of obtaining the promotion of osmosis and regurgitation dependability, and a good image. As such a surfactant, for example, the anionic surfactants (for example, dodecyl BENZERU sulfonic-acid sodium, lauryl acid sodium, ammonium salt of polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate, etc.), cationic surfactant, and amphoteric surface active agent other than the above mentioned Nonion system surfactant are mentioned. These may be used by the independent species and may use two or more sorts together. In addition, the surface tension of the pigment ink by this invention is 20 -50 mN/m range extent, and its 25 - 40 mN/m range extent is preferably desirable. [0060] The pigment ink in this invention may come to contain a moisturizer further. A moisturizer is used in order to control desiccation of ink and to prevent ink solidification with the regurgitation nozzle of an ink jet recording device. As a moisturizer, polyols, such as a glycerol, ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, a polyethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, a polypropylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol 1,6hexanediol, 1 and 2, 6-hexane triol, and pentaerythritol, 2-pyrrolidone, a N-methyl-2-pyrrolidone, etc. are desirable, and are chosen from the ingredient which has moistness and hygroscopicity in a water-soluble organic solvent. Or saccharides, such as solid-state glycerols, such as RAKURAMU, such as ureas, such as urea, thiourea, ethylene urea, 1, and 3-dimethyl imidazolidinone, and epsilon caprolactam, trimethylol propane, and trimethylolethane, maltitol, a sorbitol, glucono lactone, and a maltose, are desirable, and are chosen from a water-soluble moisture absorption ingredient.

[0061] The pigment ink by this invention becomes unable to include other arbitration components, such as the blinding inhibitor of a nozzle, antiseptics, an antioxidant and an ultraviolet ray absorbent, a conductivity regulator, pH regulator, a dissolution assistant, a viscosity controlling agent, and an oxygen absorbent, further.

[0062] As an example of antiseptics, sodium benzoate, pentachlorophenol sodium, 2-pyridine thiol-1-oxide sodium, sodium sorbate, sodium-dehydroacetate, 1, and 2-dibenzo thiazoline-3-ON (pro cheating-on-the-fare XL- the pro cheating on the fare CRL of ICI, the pro cheating on the fare BDN, the pro cheating on the fare GXL, 2, pro cheating on the fare TN) etc. is mentioned. [0063] moreover, as an example of pH regulator, a dissolution assistant, or an antioxidant Diethanolamine, triethanolamine, propanolamine, Amines, such as a morpholine, and those conversion objects, a potassium hydroxide, Mineral, such as a sodium hydroxide and a lithium hydroxide, ammonium hydroxide, The fourth class ammonium hydroxides (tetramethylammonium etc.), potassium carbonate, N-methyl-2-pyrrolidones, such as carbonic acid salts and other phosphate, such as a sodium carbonate and a lithium carbonate, Biurets, such as aloha shirt NETO, such as ureas, such as a urea, thiourea, and tetramethylurea, aloha shirt NETO, and methyl aloha shirt NETO, biuret, dimethyl biuret, and tetramethyl biuret, can mention L-ascorbic acid and its salt. In this invention, in independent or the inside of each group, and each between groups ones, two or more sorts may be chosen, it may mix, and the above mentioned component of other arbitration may be used again.

[0064] As for the amount of all the components of pigment ink, in this invention, it is desirable that the viscosity of pigment ink is chosen so that it may be 10 or less mPa-s at 20 degrees C. [0065] The pigment ink in this invention can distribute said component by the suitable approach of common use, and can manufacture it by mixing. After mixing an organic solvent and the mixture except an volatile component preferably by the suitable disperser (a metaphor is a ball mill, a roll mill, a sand mill, attritor, an agitator mill, a Henschel mixer, a colloid mill, a jet mill, on—GUMIRU, an ultrasonic homogenizer, etc.) and considering as a homogeneous constituent, it is desirable to add an organic solvent and an volatile component. Then, in order to remove a big and rough particle and a foreign matter, it is desirable to perform the reduced pressure and the pressure filtration which used the metal filter, the membrane filter, etc., and centrifugal separation.

[0066] As mentioned above, although the configuration of the ink which the ink set of this invention comes to have was explained, it is desirable [ the ink set of this invention ] that more than a kind of pigment light ink is more than a kind chosen from the group which consists of black ink, Magenta ink, cyanogen ink, and yellow ink while more than a kind of pigment dark ink is

more than a kind chosen from the group which consists of black ink, Magenta ink, cyanogen ink, and yellow ink.

[0067] Namely, the ink set whose pigment dark ink is black ink and whose pigment light ink is black. The ink set whose pigment dark ink is black ink and Magenta ink and whose pigment light ink is black ink and Magenta ink, The ink set whose pigment dark ink is black ink and Magenta ink and whose pigment light ink is black ink and cyanogen ink, Ink sets which consist of various combination, such as an ink set whose pigment dark ink is black ink, Magenta ink, and cyanogen ink and whose pigment light ink is black ink, cyanogen ink, and yellow ink, may contain in this invention.

[0068] Moreover, in this invention, a desirable ink set is an ink set constituted so that more than a kind of pigment dark ink and more than a kind of pigment light ink may correspond about a hue. being constituted so that it may correspond about a hue for example, when pigment dark ink is black ink and Magenta ink When the ink sets and pigment dark ink whose pigment light ink is black ink and Magenta ink are black ink, Magenta ink, and cyanogen ink The ink set whose pigment light ink is black ink, Magenta ink, and cyanogen ink, When pigment dark ink is black ink, Magenta ink, cyanogen ink, and yellow ink, pigment light ink means the ink set which are black ink, Magenta ink, cyanogen ink, and yellow ink. According to such a configuration, the ink Duty of pigment dark ink and pigment light ink can be controlled respectively, and a specific hue can be printed without a granular feeling.

[0069] And when ink jet record is carried out using the ink set for ink jet record of such this invention, the outstanding image quality dirt is hardly recognized to be can be offered. [0070] The ink jet record approach of this invention breathes out pigment dark ink and pigment light ink as a drop from a detailed nozzle, and any approaches can be used for it if it is a method which makes the drop adhere to a record medium. The approach using the ink jet head of the device according to the response of an electrostriction component for example as such an approach, Namely, the approach of adding a pressure and a printing information signal to liquid ink with an electrostriction component at coincidence, injecting an ink droplet according to freakish deformation, and making it form, The method of making an ink droplet inject compulsorily etc. is mentioned by applying a pressure to liquid ink with the approach of carrying out cubical expansion of the liquid ink rapidly according to an operation of heat energy, the approach of an electrostatic suction method, and a small pump, and vibrating a nozzle mechanically with a quartz resonator etc. As for the ink jet record approach by this invention, according to the more desirable mode of this invention, it is desirable that it is an approach using the ink jet head which forms an ink droplet by the mechanical deformation of an electrostriction component. [0071] The record object of this invention obtained as mentioned above has the outstanding image quality dirt is hardly indicated to be. [0072]

[Example] Although an example and the example of a comparison are given and this invention is explained still more concretely hereafter, this invention is not limited to these examples. [0073] (1) As a preparation cyanogen pigment of the preparation ink constituent A1 of an ink constituent, 100g and styrene-acrylic acid resin (acid number: 80 molecular weight:7000) were mixed for the C.I. pigment blue 15:3, 4.5g and 250g of water were mixed for 50g and a potassium hydroxide, and the ball mill by zirconia beads performed distributed processing for 10 hours. It diluted until it filtered the obtained distributed undiluted solution with the membrane filter (product made from Nihon Millipore RIMITIDDO) of 8 micrometers of apertures and became 20% of pigment concentration with water except for the big and rough particle, and cyanogen pigment dispersion liquid A1 were prepared. 20g and a glycerol were mixed for the obtained cyanogen pigment dispersion liquid A1, 5g and BYK-347 [ 0.5g ] (trade name of big KEMI) were mixed forg [ 10 ], 1, and 2-hexandiol, ultrapure water was added further, and the whole quantity was set to 100g. Furthermore, after adjusting this mixed liquor to pH9.5 and stirring it for 2 hours, using triethanolamine as a pH regulator, it filtered with the membrane filter of 1.2 micrometers of apertures, and the ink constituent A1 was prepared.

[0074] As a preparation cyanogen pigment of ink constituent A1', 100g and styrene-acrylic acid resin (acid number: 80 molecular weight:7000) were mixed for the C.I. pigment blue 15:3, 4.5g

and 250g of water were mixed for 50g and a potassium hydroxide, and the ball mill by zirconia beads performed distributed processing for 10 hours. It diluted until it filtered the obtained distributed undiluted solution with the membrane filter (product made from Nihon Millipore RIMITIDDO) of 8 micrometers of apertures and became 20% of pigment concentration with water except for the big and rough particle, and cyanogen pigment dispersion-liquid A1' was prepared. 10g and a glycerol were mixed for obtained cyanogen pigment dispersion-liquid A1', 5g and BYK-347 [ 0.5g ] (trade name of big KEMI) were mixed forg [ 10 ], 1, and 2-hexandiol, ultrapure water was added further, and the whole quantity was set to 100g. Furthermore, after adjusting this mixed liquor to pH9.5 and stirring it for 2 hours, using triethanolamine as a pH regulator, it filtered with the membrane filter of 1.2 micrometers of apertures, and ink constituent A1' was prepared.

[0075] As a preparation Magenta pigment of the ink constituent A2, 100g and styrene-acrylic acid resin (acid number: 80 molecular-weight:7000) were mixed for the C.I. pigment red 122, 2g and 250g of water were mixed for 20g and a potassium hydroxide, and the ball mill by zirconia beads performed distributed processing for 10 hours. It diluted until it filtered the obtained distributed undiluted solution with the membrane filter (product made from Nihon Millipore RIMITIDDO) of 8 micrometers of apertures and became 20% of pigment concentration with water except for the big and rough particle, and Magenta pigment dispersion liquid A2 were prepared. 30g and a glycerol were mixed for the obtained Magenta pigment dispersion liquid A2, 5g and BYK-347 [ 0.5g ] (trade name of big KEMI) were mixed forg [ 10 ], 1, and 2-hexandiol, ultrapure water was added further, and the whole quantity was set to 100g. Furthermore, after adjusting this mixed liquor to pH9.5 and stirring it for 2 hours, using triethanolamine as a pH regulator, it filtered with the membrane filter of 1.2 micrometers of apertures, and the ink constituent A2 was prepared.

[0076] As a preparation Magenta pigment of ink constituent A2', 100g and styrene-acrylic acid resin (acid number: 80 molecular-weight:7000) were mixed for the C.I. pigment red 122, 2g and 250g of water were mixed for 20g and a potassium hydroxide, and the ball mill by zirconia beads performed distributed processing for 10 hours. It diluted until it filtered the obtained distributed undiluted solution with the membrane filter (product made from Nihon Millipore RIMITIDDO) of 8 micrometers of apertures and became 20% of pigment concentration with water except for the big and rough particle, and Magenta pigment dispersion-liquid A2' was prepared. 15g and a glycerol were mixed for obtained Magenta pigment dispersion-liquid A2', 5g and BYK-347 [ 0.5g ] (trade name of big KEMI) were mixed forg [ 10 ], 1, and 2-hexandiol, ultrapure water was added further, and the whole quantity was set to 100g. Furthermore, after adjusting this mixed liquor to pH9.5 and stirring it for 2 hours, using triethanolamine as a pH regulator, it filtered with the membrane filter of 1.2 micrometers of apertures, and ink constituent A2' was prepared. [0077] 5g and 1g of ORUFIN E1010 (trade name of Nissin Chemical Industry Co., Ltd.) were mixed [ the glycerol ] for 10g and the triethylene glycol monobutyl ether to cyanogen dispersionliquid A1:20g created by the preparation above of ink constituent A3, ultrapure water was further added to it, and the whole quantity was set to 100g. Furthermore, after adjusting this mixed liquor to pH9.5 and stirring it for 2 hours, using triethanolamine as a pH regulator, it filtered with the membrane filter of 1.2 micrometers of apertures, and ink constituent A3 was prepared. [0078] As a preparation cyanogen pigment of ink constituent A4, 100g and styrene–acrylic acid resin (acid number: 180 molecular-weight:7000) were mixed for the C.I. pigment blue 15:3, 10g and 250g of water were mixed for 50g and a potassium hydroxide, and the ball mill by zirconia beads performed distributed processing for 10 hours. It diluted until it filtered the obtained distributed undiluted solution with the membrane filter (product made from Nihon Millipore RIMITIDDO) of 8 micrometers of apertures and became 20% of pigment concentration with water except for the big and rough particle, and cyanogen pigment dispersion-liquid A4 was prepared. 20g and a glycerol were mixed for obtained cyanogen pigment dispersion-liquid A4, 5g and BYK-347[0.5g](trade name of big KEMI) were mixed forg[10], 1, and 2–hexandiol, ultrapure water was added further, and the whole quantity was set to 100g. Furthermore, after adjusting this mixed liquor to pH9.5 and stirring it for 2 hours, using triethanolamine as a pH regulator, it filtered with the membrane filter of 1.2 micrometers of apertures, and ink constituent A4 was

prepared.

[0079] As a preparation cyanogen pigment of ink constituent A4', 100g and styrene-acrylic acid resin (acid number: 180 molecular-weight:7000) were mixed for the C.I. pigment blue 15:3, 10g and 250g of water were mixed for 50g and a potassium hydroxide, and the ball mill by zirconia beads performed distributed processing for 10 hours. It diluted until it filtered the obtained distributed undiluted solution with the membrane filter (product made from Nihon Millipore RIMITIDDO) of 8 micrometers of apertures and became 20% of pigment concentration with water except for the big and rough particle, and cyanogen pigment dispersion-liquid A4' was prepared. 10g and a glycerol were mixed for obtained cyanogen pigment dispersion-liquid A4', 5g and BYK-347 [ 0.5g ] (trade name of big KEMI) were mixed forg [ 10 ], 1, and 2-hexandiol, ultrapure water was added further, and the whole quantity was set to 100g. Furthermore, after adjusting this mixed liquor to pH9.5 and stirring it for 2 hours, using triethanolamine as a pH regulator, it filtered with the membrane filter of 1.2 micrometers of apertures, and ink constituent A4' was prepared.

[0080] As a preparation Magenta pigment of ink constituent A5, 100g and styrene-acrylic acid resin (acid number: 180 molecular-weight:7000) were mixed for the C.I. pigment red 122, 2g and 250g of water were mixed for 20g and a potassium hydroxide, and the ball mill by zirconia beads performed distributed processing for 10 hours. It diluted until it filtered the obtained distributed undiluted solution with the membrane filter (product made from Nihon Millipore RIMITIDDO) of 8 micrometers of apertures and became 20% of pigment concentration with water except for the big and rough particle, and Magenta pigment dispersion-liquid A5 was prepared. 15g and a glycerol were mixed for obtained Magenta pigment dispersion-liquid A5, 5g and BYK-347 [ 0.5g ] (trade name of big KEMI) were mixed forg [ 10 ], 1, and 2-hexandiol, ultrapure water was added further, and the whole quantity was set to 100g. Furthermore, after adjusting this mixed liquor to pH9.5 and stirring it for 2 hours, using triethanolamine as a pH regulator, it filtered with the membrane filter of 1.2 micrometers of apertures, and ink constituent A5 was prepared. [0081] As a preparation cyanogen pigment of the ink constituent B1, 100g and styrene-acrylic acid resin (acid number: 180 molecular-weight:7000) were mixed for the C.I. pigment blue 15:3, 10g and 250g of water were mixed for 50g and a potassium hydroxide, and the ball mill by zirconia beads performed distributed processing for 10 hours. It diluted until it filtered the obtained distributed undiluted solution with the membrane filter (product made from Nihon Millipore RIMITIDDO) of 8 micrometers of apertures and became 20% of pigment concentration with water except for the big and rough particle, and cyanogen pigment dispersion liquid B1 were prepared. 5g and a glycerol were mixed for the obtained cyanogen pigment dispersion liquid B1, 5g and BYK-347 [ 0.5g ] (trade name of big KEMI) were mixed forg [ 15 ], 1, and 2-hexandiol, ultrapure water was added further, and the whole quantity was set to 100g. Furthermore, after adjusting this mixed liquor to pH9.5 and stirring it for 2 hours, using triethanolamine as a pH regulator, it filtered with the membrane filter of 1.2 micrometers of apertures, and the ink constituent B1 was prepared.

[0082] As a preparation cyanogen pigment of ink constituent B1', 100g and styrene-acrylic acid resin (acid number: 180 molecular-weight:7000) were mixed for the C.I. pigment blue 15:3, 10g and 250g of water were mixed for 50g and a potassium hydroxide, and the ball mill by zirconia beads performed distributed processing for 10 hours. It diluted until it filtered the obtained distributed undiluted solution with the membrane filter (product made from Nihon Millipore RIMITIDDO) of 8 micrometers of apertures and became 20% of pigment concentration with water except for the big and rough particle, and cyanogen pigment dispersion-liquid B1' was prepared. 2.5g and a glycerol were mixed for obtained cyanogen pigment dispersion-liquid B1', 5g and BYK-347 [ 0.5g ] (trade name of big KEMI) were mixed forg [ 15 ], 1, and 2-hexandiol, ultrapure water was added further, and the whole quantity was set to 100g. Furthermore, after adjusting this mixed liquor to pH9.5 and stirring it for 2 hours, using triethanolamine as a pH regulator, it filtered with the membrane filter of 1.2 micrometers of apertures, and ink constituent B1' was prepared.

[0083] As a preparation Magenta pigment of ink constituent B-2, 100g and styrene-acrylic acid resin (acid number: 180 molecular-weight:7000) were mixed for the C.I. pigment red 122, 4g and

250g of water were mixed for 20g and a potassium hydroxide, and the ball mill by zirconia beads performed distributed processing for 10 hours. It diluted until it filtered the obtained distributed undiluted solution with the membrane filter (product made from Nihon Millipore RIMITIDDO) of 8 micrometers of apertures and became 20% of pigment concentration with water except for the big and rough particle, and Magenta pigment dispersion-liquid B-2 was prepared. 5g and a glycerol were mixed for obtained Magenta pigment dispersion-liquid B-2, 5g and BYK-347 [ 0.5g ] (trade name of big KEMI) were mixed forg [ 15 ], 1, and 2–hexandiol, ultrapure water was added further, and the whole quantity was set to 100g. Furthermore, after adjusting this mixed liquor to pH9.5 and stirring it for 2 hours, using triethanolamine as a pH regulator, it filtered with the membrane filter of 1.2 micrometers of apertures, and the ink constituent B1 was prepared. [0084] As a preparation Magenta pigment of ink constituent B-2', 100g and styrene-acrylic acid resin (acid number : 180 molecular-weight:7000) were mixed for the C.I. pigment red 122, 4g and 250g of water were mixed for 20g and a potassium hydroxide, and the ball mill by zirconia beads performed distributed processing for 10 hours. It diluted until it filtered the obtained distributed undiluted solution with the membrane filter (product made from Nihon Millipore RIMITIDDO) of 8 micrometers of apertures and became 20% of pigment concentration with water except for the big and rough particle, and Magenta pigment dispersion-liquid B-2' was prepared. 3.75g and a glycerol were mixed for obtained Magenta pigment dispersion-liquid B-2', 5g and BYK-347 [ 0.5g ] (trade name of big KEMI) were mixed forg [ 15 ], 1, and 2-hexandiol, ultrapure water was added further, and the whole quantity was set to 100g. Furthermore, after adjusting this mixed liquor to pH9.5 and stirring it for 2 hours, using triethanolamine as a pH regulator, it filtered with the membrane filter of 1.2 micrometers of apertures, and ink constituent B−2' was prepared. [0085] 5g and 1g of ORUFIN E1010 (trade name of Nissin Chemical Industry Co., Ltd.) were mixed [ the glycerol ] for 15g and the triethylene glycol monobutyl ether to cyanogen dispersionliquid B1:5g created by the preparation above of the ink constituent B3, ultrapure water was further added to it, and the whole quantity was set to 100g. Furthermore, after adjusting this mixed liquor to pH9.5 and stirring it for 2 hours, using triethanolamine as a pH regulator, it filtered with the membrane filter of 1.2 micrometers of apertures, and the ink constituent B3 was

[0086] As a preparation Magenta pigment of ink constituent B4, 100g and styrene-acrylic acid resin (acid number: 80 molecular weight:7000) were mixed for the C.I. pigment red 122, 4.5g and 250g of water were mixed for 50g and a potassium hydroxide, and the ball mill by zirconia beads performed distributed processing for 10 hours. It diluted until it filtered the obtained distributed undiluted solution with the membrane filter (product made from Nihon Millipore RIMITIDDO) of 8 micrometers of apertures and became 20% of pigment concentration with water except for the big and rough particle, and Magenta pigment dispersion-liquid B4 was prepared. 5g and a glycerol were mixed for obtained Magenta pigment dispersion-liquid B4, 5g and BYK-347 [ 0.5g ] (trade name of big KEMI) were mixed forg [ 10 ], 1, and 2-hexandiol, ultrapure water was added further, and the whole quantity was set to 100g. Furthermore, after adjusting this mixed liquor to pH9.5 and stirring it for 2 hours, using triethanolamine as a pH regulator, it filtered with the membrane filter of 1.2 micrometers of apertures, and ink constituent B4 was prepared.

[0087] (2) The ink set of an example and the example of a comparison was produced using each ink constituent obtained by the production above of an ink set.

The Magenta ink set (ink set of example 3) dark ink of ink B-2 Ink A3, (Ink set of an example 1) [ dark ink ] [ ink A1 and light ink ] [ the cyanogen ink set (ink set of example 2) dark ink of ink B1 ] [ ink A2 and light ink ] The cyanogen ink set (ink set of example 4) dark ink of ink B3 Ink A1', [ light ink ] The cyanogen ink set (ink set of example 5) dark ink of ink B1' Ink A2', [ light ink ] Light ink The Magenta ink set of ink B-2' The cyanogen ink set (ink set of example 3 of comparison) dark ink of ink B1 Ink A5, (Ink set of the example 1 of a comparison) [ dark ink ] [ ink A2 and light ink ] [ the Magenta ink set (ink set of example 2 of comparison) dark ink of ink B4 ] [ ink A4 and light ink ] For the Magenta ink set (ink set of example 4 of comparison) dark ink of ink B-2', ink A4' and light ink are [ light ink ] the cyanogen ink set [0088] of ink B1'. (3) The ink cartridge of the dark cyanogen ink of ink jet printer PM900C (Seiko Epson make), light cyanogen ink or dark Magenta ink, and light Magenta ink was filled up with the ink set of an

evaluation (imprint of ink) example, and the example of a comparison, and five kinds of color patches into which the mixing ratio of shade ink was changed were printed to four kinds of following pencil presses. Each color patch was made 2cm square, and Printing duty was set up so that the sum total of dark ink and light ink might become 100%. moreover, a print mode — "— a regular paper and beautiful" were chosen.

[0089] MC photograph form MC glossy paper super fine paper (above Seiko Epson) Regular paper Xerox P (Xerox Corp.)

[0090] The paper roller which passed through the color patch top judged whether ink would be imprinted or not in accordance with the following criteria into the non-printed part.

Judgment A Judgment B in which the imprint of ink occurs in neither of the media Judgment C in which the imprint of ink occurs in 1 paper and 2 papers [0091] in which the imprint of ink occurs in 3 or more papers (Fixable evaluation) The ink cartridge of the dark cyanogen ink of ink jet printer PM900C (Seiko Epson make), light cyanogen ink or dark Magenta ink, and light Magenta ink was filled up with the ink set of an example and the example of a comparison, and it printed to MC glossy paper. The printing section was strongly ground against the finger after [ of printing ] 30 minutes, and it evaluated in accordance with the following decision criteria.

Judgment A Dirt is the judgment B which is not produced at all. Judgment C which becomes dirty slightly [0092] which becomes dirty (Evaluation of gloss nonuniformity) The ink cartridge of the dark cyanogen ink of ink jet printer PM900C (Seiko Epson make), light cyanogen ink or dark Magenta ink, and light Magenta ink was filled up with the ink set of an example and the example of a comparison, and the color patch was printed in MC photograph form by 10%, 20%, 40%, 60%, 80%, and 100% of printing duty.

Judgment A Even if it is different printing duty, the difference in gloss is hardly worrisome. Judgment B It is not conspicuous although the difference in the gloss in different printing duty is accepted.

Judgment C The difference in the gloss in different printing duty is worrisome.

[0093] (Color-enhancing evaluation) The ink cartridge of the dark cyanogen ink of ink jet printer PM900C (Seiko Epson make), light cyanogen ink or dark Magenta ink, and light Magenta ink was filled up with the ink set of an example and the example of a comparison, and the color patch was printed by 100% of printing duty on MC mat paper (Seiko Epson make). One day after printing, the optical density (OD) of a color patch was measured and it judged in accordance with the following criteria.

Judgment A OD is the or more 1.3 judging B. OD is less than [ 1.0 or more ] 1.3 [0094]. Each ink component and evaluation result of the ink set of an example and the example of a comparison are collectively shown in following Table 1 and 2. [0095]

[Table 1]

	表1											
イ:	インクセット 実施例		例 1	例 1   実施例 2		実施	実施例 3		実施例4		実施例 5	
	インク	インク A1	インク B1	インク A2	インク B2	インク A3	インク B3	インク A1'	インク B1'	インク A2'	インク B2'	
	顔料種	PB15:3	PB15:3	PR122	PR122	PB15:3	PB15:3	PB15:3	PB15:3	PR122	PR122	
	顔料濃度	4%	1%	6%	1%	4%	1%	2%	0.5%	3%	0.75%	
	樹脂の酸価	80	180	80	180	80	180	80	180	80	180	
組成	グリセリン	10%	15%	10%	15%	10%	15%	10%	15%	10%	15%	
	BYK-347	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%		_	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	
	1,2-ヘキサンシ*オール	5%	5%	5%	5%	_	_	5%	5%	5%	5%	
	オルフィンE1010	-	_	-	-	1%	1%	_	_	_	_	
	トリエチレンク'リコール モノフ'チルエーテル	_	_	_	_	5%	5%	-	_	_	_	
	純水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残鼠	残量	残量	残量	
	インク転写	A		A		Α		A		A		
評価	定着性	Α		В		A		Α		В		
	光沢ムラ	Α		A		A		A		A		
	発色性		A		Α		A		В		В	

PB15:3 … C. I. ピグメントブルー15:3 PR122 … C. I. ピグメントレッド122

# [0096] [Table 2]

数2										
インクセット		比較例1		比較例2		比較	例3	比較例4		
	インク		インク B4	インク A4	インク B1	インク A5	インク B2'	インク A4'	インク Bi'	
組成	顔料種	PR122	PR122	PB15:3	PB15:3	PR122	PR122	PB15:3	PB15:3	
	顏料濃度	6%	1%	4%	1%	3%	0.75%	2%	0.5%	
	樹脂の酸価	80	80	180	180	180	180	180	180	
	グリセリン	10%	15%	10%	15%	10%	15%	10%	15%	
	BYK-347	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	
	1,2-ヘキサンシ*オール	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	
	オルフィンE1010	-	_	_	_	-	_	_	-	
	トリエチレンク'リコール モノフ'チルエーテル	_	_	_	_	_	_	_	_	
	純水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	
評価	インク転写	Α		С		В		С		
	定着性	С		A		В		A		
	光沢ムラ	В		В		В		В		
	発色性	A		Α		В		В		

PB15:3 … C. I. ピグメントブルー15:3 PR122 … C. I. ピグメントレッド122

[0097] According to the ink set of examples 1-5, there is no ink imprint, and fixable [ of ink ] is good and it turns out that most gloss nonuniformity is not produced as shown in Table 1. According to the ink set of examples 1 and 3 with which pigment concentration of dark cyanogen ink was especially made into 3 % of the weight or more, and the ink set of an example 2 with which pigment concentration of dark Magenta ink was made into 5 % of the weight or more, the record object excellent in color enhancement was able to be obtained, without an ink imprint taking place. On the other hand, according to the ink set of the examples 1-4 of a comparison with each same acid number of pigment dark ink and pigment light ink, fixable [ of ink ] is bad and it turns out that gloss nonuniformity is also produced as shown in Table 2. When the ink set of

the examples 2-4 of a comparison with which especially both the acid numbers of pigment dark ink and pigment light ink were set to 180 was used, the ink imprint arose, and although excelled in color enhancement, by the ink set of the example 2 of a comparison by which pigment concentration of dark Magenta ink was made into 5 % of the weight or more, the ink imprint arose remarkably.

[Effect of the Invention] The outstanding image quality dirt is hardly recognized to be when it prints according to this invention, as explained above can be acquired, and it excels in fixable [ of an image ], and it has the outstanding image quality dirt is hardly recognized to be, it excels in fixable [ of an image ], and the ink set for ink—jet record which gloss nonuniformity cannot produce easily and the ink—jet record approach, and a list can provide with the record object

[Translation done.]

which gloss nonuniformity cannot produce easily.

[0098]